ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 DÉCEMBRE 1920.

PRÉSIDENCE DE M. HENRI DESLANDRES.

RENOUVELLEMENT ANNUEL

DU BUREAU ET DE LA COMMISSION ADMINISTRATIVE.

A la majorité absolue des suffrages, M. **E. Bertin** est élu vice-président pour l'année 1921.

A l'unanimité des suffrages, MM. **P. Appell** et **Ed. Perrier** sont réélus Membres de la Commission administrative pour l'année 1921.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse ampliation du décret, en date du 3 décembre 1920, qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **J.-L. Breton** pour occuper, parmi les Académiciens libres, la place vacante par le décès de M. *Ad. Carnot*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **J.-L. Breton** prend place parmi ses confrères.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction mutuelle de l'acide oxalique et de l'acide iodique : influence de la chaleur et de la dilution.* Note de M. **Georges Lemoine.**

L'acide oxalique et l'acide iodique dissous dans l'eau se décomposent : il se dégage de l'acide carbonique, et l'iode, très peu soluble, devient libre : la réaction, exothermique, est irréversible :

$$C^2H^2O^4 + \frac{2}{5}IO^3H = 2CO^2 + \frac{2}{5}I + \frac{6}{5}H^2O. \qquad (1)$$

Anciennes expériences de Millon ([1]). — Leurs données sont intéressantes, mais sans précisions suffisantes. A la température de 10°, il n'y a rien de sensible après 20 heures. Entre 18° et 22°, l'iode réduit n'apparaît qu'après 3 ou 4 heures, et il faut de 4 à 5 jours pour brûler 1^g d'acide oxalique. A 60°, quelques minutes suffisent. La proportion relative d'acide oxalique n'a pas d'influence. Quelques millièmes d'acide cyanhydrique arrêtent complètement la réaction, même à 60° et 80°.

La lumière accélère la réaction : à 10° au soleil elle a la même énergie qu'à 25° à la lumière diffuse; les moindres variations des rayons solaires font sentir leur influence.

La mousse de platine accélère beaucoup la réaction : le gaz dégagé augmente avec le poids de catalyseur, sans lui être proportionnel.

Organisation des expériences. — On préparait des solutions normales, binormales, $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ normales, soit, par litre de solutions normales,

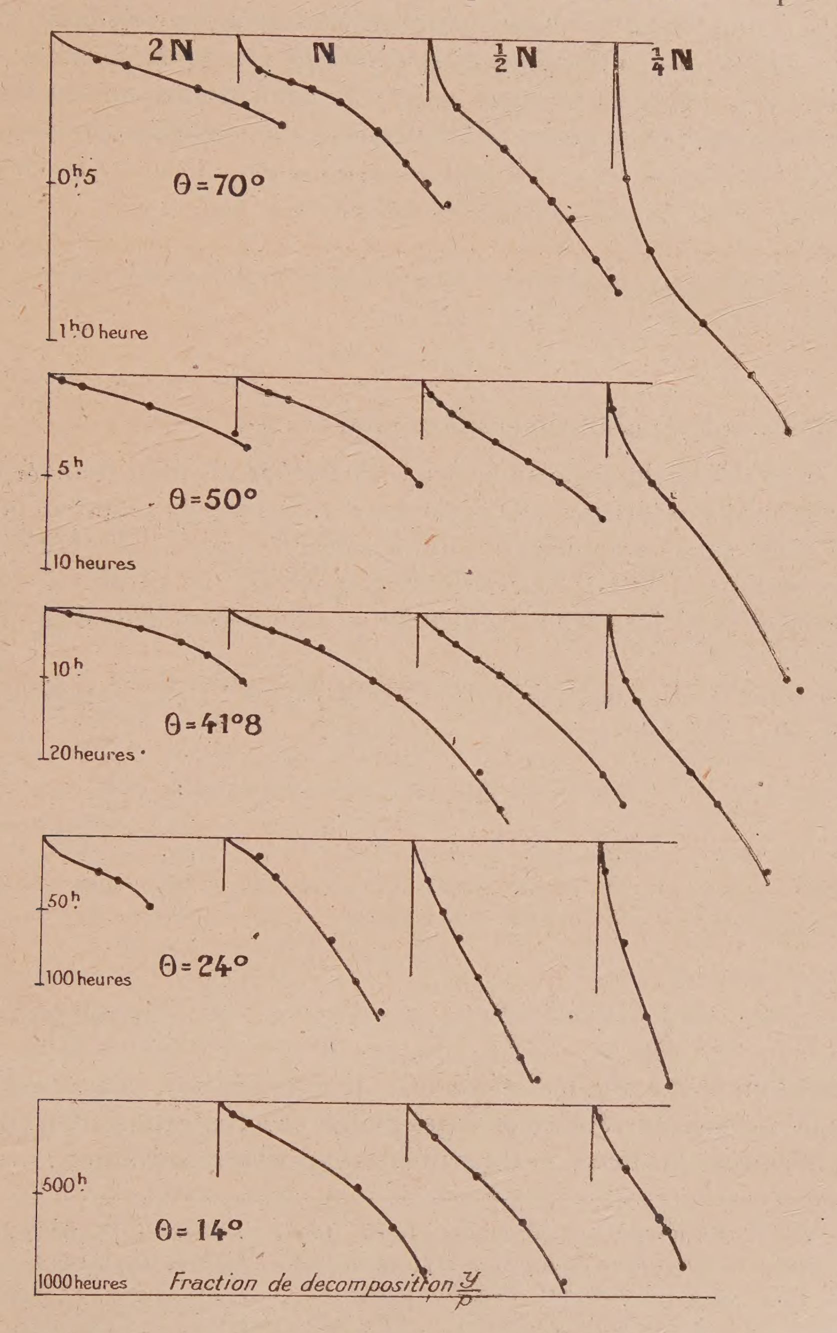
$$\frac{1}{2}(C^2O^4H^2 + 2H^2O) = 63^g \quad \text{et} \quad IO^3H = 176^g \text{ (dont } 127^g \text{ d'iode)}.$$

On satisfait à l'équation (1) de la réaction en mélangeant 25^{cm^3} d'acide oxalique normal et 5^{cm^3} d'acide iodique normal : le volume d'acide que peut dégager ce mélange est 587^{cm^3} (à 760^{mm} et 15°).

La réaction se faisait dans des tubes de 15^{mm} environ de diamètre chauffés dans un bain d'eau d'environ 12^l, maintenu par des régulateurs à température constante. Le gaz était recueilli et mesuré sur de la glycérine à 28° $B^é$. Dans les expériences définitives, on saturait préalablement les liquides séparés avec de l'acide carbonique : si cette précaution n'avait pas été prise, on tenait compte du gaz dissous d'après la solubilité.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. 13, 1845, p. 29.

La décomposition a été aussi mesurée par un essai alcalimétrique.



Les graphiques ci-dessus indiquent les résultats aux températures θ.

Vitesse de la réaction dans son allure définitive. — La réaction, après un retard plus ou moins long, prend un état de régime définitif dont la vitesse suit la loi des réactions dites *bimoléculaires* ou de *deuxième ordre*.

Soient p le poids du mélange actif, y le poids décomposé au temps t, K une constante; on a, pour une température et une dilution donnée,

$$d\frac{y}{p} = \mathrm{K}\left(1 - \frac{y}{p}\right)^2 dt. \tag{2}$$

Avec $t = 0$ pour $\frac{y}{p} = 0$, l'intégrale serait la formule hyperbolique

$$1 - \frac{y}{p} = \frac{1}{1 - \mathrm{K}t} \tag{3}$$

et la durée de la demi-décomposition serait $\tau = \frac{1}{\mathrm{K}}$.

Si le retard est insensible, on peut calculer les résultats numériques en empruntant à l'expérience une seule donnée. S'il y a un retard à l'origine, on se guide sur le graphique et l'on ne s'occupe que de l'allure définitive. Il faut alors pour le calcul prendre deux données, une située vers le commencement de l'allure définitive, l'autre se rapprochant de la demi-décomposition.

Les résultats du calcul s'accordent suffisamment avec l'expérience tant qu'on n'est pas très près de l'épuisement.

A 50° avec 30^{cm^3} de liquides normaux :

t en heures à partir de l'origine.	$0^{\mathrm{h}},95.$	1,35.	1,53.	1,88.	2,03.	2,40.	2,83.	3,02.	3,68.	4,30.	4,63.	5,033.
$\frac{y}{p}$ observé.	0,090	0,155	0,177	0,228	0,250	0,291	0,342	0,360	0,409	0,450	0,474	0,500
$\frac{y}{p}$ calculé..	donnée	0,157	0,185	0,234	0,255	0,295	0,340	0,361	0,412	0,456	0,477	donné

d'où

$$\mathrm{K} = 0,221, \quad \frac{1}{\mathrm{K}} = 4,53, \quad \log\frac{1}{\mathrm{K}} = 0,656, \quad \frac{y}{p} = 0 \text{ pour } t = 0^{\mathrm{h}},50, \quad \frac{y}{p} = \frac{1}{2} \text{ pour } (4^{\mathrm{h}},53 + 0^{\mathrm{h}},50) = 5^{\mathrm{h}},03.$$

Retard de la réaction à l'origine. — Il est général, mais très faible pour les températures élevées et les grandes concentrations. On l'observe pour d'autres réactions ([1]). Il résulte des expériences suivantes :

([1]) VELAY, *Philosophical Magazine*, t. 37, 1894, p. 165. — BUNSEN et ROSCOE, *Induction photochimique pour* (Cl + H) (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. 35, 1859, et *Philosophical Transactions*, 1863). — BERTHELOT, *Oxydation de l'argent vers* 200° (*Comptes rendus*, t. 131, 1900, p. 1159). — GLADSTONE, *British Association*, 1894, p. 616. — JOB, *Mobilité chimique* (*Revue de Métaphysique et de

Le liquide reste d'abord incolore, puis se colore par l'iode devenu libre : iode d'abord dissous, puis se déposant en houppes cristallines.

Le gaz ne se dégage guère immédiatement, quoique le liquide ait été préalablement saturé d'acide carbonique.

Les essais alcalimétriques conduisent à la même conclusion.

On se rend compte numériquement, tant bien que mal, de ce retard par le temps où la réaction devient appréciable, par exemple une décomposition de 0,5 pour 100 $\left(\frac{y}{p} = 0{,}005\right)$:

	Températures.				
	70°.	50°.	41°,8.	24°.	14°.
	h	h	h	h	h
Mélange de liquides binormaux..	0,02	0,05	0,30	4,2	»
» » normaux....	0,09	0,45	1	5	27
» » $\frac{1}{2}$ normaux..	0,12	0,50?	2,7	16?	50
» » $\frac{1}{4}$ normaux..	0,30	0,65?	3,4	18	150

Différence du retard avec une inertie complète. — En fait, la réaction semble commencer dès l'origine, quoique avec une extrême lenteur.

L'observation du dégagement de gaz (surtout avec de grandes quantités de liquide) montre que la réaction commence de très bonne heure, extrêmement lentement, puis s'accélère peu à peu jusqu'à son état de régime, celui des réactions bimoléculaires. On le voit sur les graphiques ci-dessus.

Un procédé de mesure très sensible est l'emploi du sulfure de carbone par des prises d'essai : on compare la couleur due à l'iode avec celles de solutions types.

$$\text{A } 24^\circ\text{, liquides } \tfrac{1}{2} \text{ normaux} \begin{cases} t = 3^{h},25 \quad 4^{h},75 \quad 5^{h},78 \\ \dfrac{y}{p} = 0{,}0003 \quad 0{,}0007 \quad 0{,}0015 \end{cases}$$

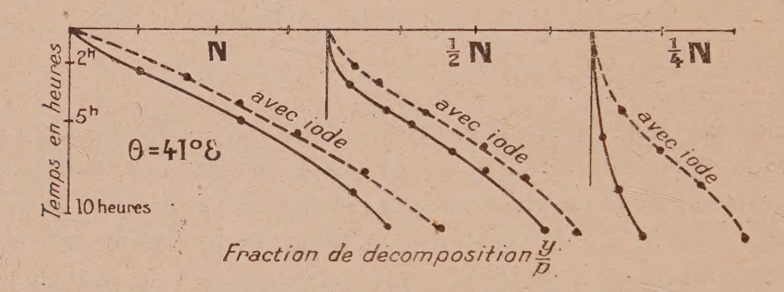
Interprétation du retard. — La réaction met en liberté de l'iode. Cet iode se dissout d'abord dans le liquide ($\frac{1}{6000}$ environ dans l'eau pure) : une petite partie est entraînée par le gaz, puis il se dépose de l'iode solide.

Ce dépôt solide ne peut pas intervenir chimiquement, car il est en dehors du champ proprement dit de la réaction. Mais l'iode dissous, intimement

Morale, 1911, p. 84). — Hébier, *Combinaisons gazeuses* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. 10, 1897). — G. Baume, *Mécanisme des réactions* (*Annales suisses des Sciences physiques et naturelles*, novembre 1912; *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 774, et t. 158, 1914, p. 1177). — Berger, NH^4Cl *et* NO^2Na (*Bull. de la Soc. chimique*, t. 31, 1904, p. 662). — Boutaric, *Action du* $C^2H^2O^4$ *sur* MnO^4K (déjà étudiée par Harcourt et Esson) (*Comptes rendus*, t. 160, 1915, p. 711).

en contact avec les réactifs, concourt à l'équilibre chimique et provoque la décomposition; à mesure qu'il augmente, la réaction s'accélère. Quand la solution est saturée, les conditions ne changent plus : il n'y a plus accélération et alors la formule bimoléculaire doit s'appliquer (¹).

Pour contrôler cette interprétation par l'expérience, j'avais d'abord fait des déterminations comparatives avec deux mélanges, en mettant dans l'un d'eux une parcelle d'iode. Les résultats furent identiques, car l'iode n'avait pas été agité : la solution était nulle ou très incomplète. Mais, en maintenant très longtemps de l'iode très divisé dans l'un des liquides à la température employée et en soumettant fréquemment à une forte agitation, il n'y eut presque plus de retard, comme l'indiquent les graphiques ci-dessous.



Expression mathématique du retard, d'après cette interprétation. — Soit j le poids d'iode correspondant à la saturation du liquide. Nous admettrons que la vitesse est d'abord proportionnelle au poids y d'iode mis en liberté et restant dissous : dès lors, K′ étant une constante,

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \mathrm{K}' \frac{\left(\frac{y}{p}\right)}{\left(\frac{j}{p}\right)}\left(1 - \frac{y}{p}\right)^2.$$

Lorsque y devient égal à j, on a $\frac{y}{j} = 1$: au delà, cette formule ne s'applique plus et l'on retombe sur la formule bimoléculaire ordinaire.

(¹) Déjà Millon (*loc. cit.*) admettait deux phases distinctes : 1° oxydation de $C^9H^2O^4$ par IO^3H, mais infiniment petite; 2° oxydation avec le concours de l'iode. Il ajoutait que le dégagement de gaz est plus abondant si l'on commence la réduction de IO^3H en précipitant un peu d'iode par quelques gouttes d'acide iodhydrique (iode extrêmement divisé, qui peut se dissoudre rapidement).

L'intégration donne, avec les logarithmes vulgaires :

$$\log \frac{\frac{y}{p}}{1-\frac{y}{p}} + 0,4343 \frac{1}{1-\frac{y}{p}} = \frac{K' \times 0,4343}{\frac{j}{p}} t + \text{const.},$$

ce qui permet de construire la courbe en prenant deux données des observations pour calculer la constante et la valeur de j.

Cette formule rend compte des particularités observées, notamment du grand retard observé pour les solutions très étendues.

Influence de la température (entre 14° et 70°). — La vitesse de la réaction augmente très rapidement avec la température, si rapidement que les déterminations expérimentales très précises sont difficiles.

Pour coordonner les observations, la manière la plus commode est de prendre comme indicateurs les logarithmes de la constante K qui exprime la vitesse de la réaction et dont l'inverse correspond, d'après (3), à la durée de la demi décomposition (s'il n'y avait pas de retard). On dresse un graphique en prenant log K pour ordonnées et les températures θ pour abscisses. La ligne obtenue diffère peu d'une droite pour les différentes dilutions étudiées. Avec les liquides normaux, on peut admettre

$$\log \frac{1}{K} = -\log K = 3,50 - 0,057\,\theta.$$

Il en résulte que, pour 10° d'augmentation (coefficient de température), K devient à peu près quatre fois plus grand ([1]).

Influence de la dilution (entre 14° et 70°). — Elle a été déterminée par des expériences comparatives avec les liquides 2N, N, $\frac{1}{2}$N, $\frac{1}{4}$N. Pour chaque dilution, on construit la courbe représentant log K en fonction de la température θ. Ce sont des droites parallèles. Il semble qu'on peut prendre les formules suivantes :

([1]) Sur le coefficient de température, voir ARRHENIUS, *Zeit. phys. Chemie*, t. 4, 1889, p. 226. — G. LEMOINE, $C^2H^2O^4$ *et* Fe^2Cl^6 (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. 30, 1893, Chap. II, § 2). — VAN'T HOFF, *Leçons de Chimie physique*, 1re Partie, 1898, p. 228 : il admet un coefficient compris entre 2 et 3 (réactions monomoléculaires). — TRANTZ et VOLKMANN, *Bull. Soc. chimique*, août 1909. — DANIEL-BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. 160, 1915, p. 440. — DHAR, *Ann. de Chimie*, avril 1919.

Liquides binormaux	$\log \frac{1}{K} = -\log K =$	$3,20 - 0,057\,\theta$
» normaux	»	$3,50 - 0,057\,\theta$
» $\frac{1}{2}$ normaux	»	$3,75 - 0,057\,\theta$
» $\frac{1}{4}$ normaux	»	$3,95 - 0,057\,\theta$

et alors, tous calculs faits, K est presque proportionnel à la concentration.

Réflexions générales. — La réaction étudiée ici progresse si lentement à de très basses températures et avec de très grandes dilutions qu'on pourrait croire qu'elle ne se produirait pas (pour les liquides $\frac{1}{4}$ normaux, il faut environ 3 mois pour la demi-décomposition vers 14°).

Il est probable qu'il en est de même dans la nature pour des réactions inaperçues où la période d'inertie et la lenteur sont encore plus accentuées. Le temps ne compte pour rien dans les phénomènes naturels.

GÉOLOGIE. — *Le lambeau de recouvrement du mont Jovet, en Tarentaise; les Schistes Lustrés au nord de Bourg-Saint-Maurice.* Note de MM. **Pierre Termier** et **Wilfrid Kilian.**

A quelques kilomètres à l'est de Moutiers, le haut pays qui sépare les vallées de l'Isère et du Doron est couronné par un massif calcaire d'aspect uniforme, aux arêtes émoussées, aux croupes arrondies couvertes de pâturages, aux escarpements grisâtres montrant, de loin, des strates presque horizontales. C'est le massif du mont Jovet. Il est large, dans le sens Est-Ouest, d'environ $5^{km},5$. Sa crête, un peu sinueuse, ondule entre 2300^{m} et 2600^{m} d'altitude. Le sommet même du Jovet est à la cote 2563.

Sur la carte géologique à l'échelle de $\frac{1}{80000}$ (feuille *Albertville*), le massif est représenté en Lias inférieur et entouré d'un liseré de Trias. A sa base, au Nord, il y a une bordure de serpentine. Sa forme générale contraste avec le dessin géologique du pays sous-jacent, où l'on voit un faisceau de plis dirigés vers le Nord-Nord-Est; cette forme est celle d'un *lambeau de recouvrement* qui *flotterait* sur un pays de plis. L'impression de recouvrement, de charriage, est encore plus nette quand on regarde la carte géologique à l'échelle de $\frac{1}{1000000}$.

Marcel Bertrand a traité du mont Jovet dans son Mémoire de 1894 [1].

---

[1] Marcel Bertrand, *Études dans les Alpes françaises* (*Bull. Soc. géol. de France,* 3e série, t. 22, 1894, p. 96-101).

Il confirme l'attribution des assises au Lias, déjà proposée par Potier; mais il fait remarquer que ce Lias est cristallin, métamorphique, surtout dans sa partie basse et surtout vers l'Est. Il signale que l'allure d'ensemble est horizontale et tranquille, et que, cependant, le froissement des assises, dans le détail, est extraordinaire; que, tout autour, le Trias, avec une pente faible, plonge sous le Lias, mais qu'il semble y avoir, dans ce contact des deux terrains, interposition d'un pli anticlinal écrasé, formé de serpentine et de calcaires phylliteux triasiques. Le mont Jovet, conclut-il, est un noyau synclinal ouvert entre les deux branches étirées d'un même pli anticlinal. Plus tard, dans nos conversations, Marcel Bertrand abandonnait volontiers cette conclusion provisoire et déclarait ne pas faire d'objection à l'idée que le mont Jovet fût un lambeau de Schistes Lustrés charrié sur les plis briançonnais. Le moment est venu de résoudre la question d'une façon définitive. C'est à quoi nous nous sommes employés pendant quelques journées du mois de septembre dernier.

Les calcaires du mont Jovet sont un ensemble, épais d'au moins 500^m, peut-être de 600^m, très homogène, très distinct du Trias sur lequel il est posé. Il a bien l'allure générale horizontale, et, dans le détail, le plissotement extrême remarqués par Marcel Bertrand. La base de l'ensemble est, à peu près, un plan horizontal à une cote voisine de 2100. Ce qui domine, dans ce paquet calcaire, c'est un calcaire noir cristallin, gris de souris à l'extérieur, un peu siliceux, en bancs de quelques centimètres, ou de quelques dizaines de centimètres, séparés par des feuillets de calcschistes luisants, souvent cariés, à nombreux lits de quartz. Ces calcschistes sont noirs et ressemblent aux calcschistes micacés des Schistes Lustrés, sans être aussi cristallins. Il y a aussi des feuillets de schistes luisants de couleur claire, gris verdâtre, ou même presque blancs, où se développe de la séricite; mais il n'y a pas de véritables micaschistes. Enfin, on observe beaucoup de bancs calcaires, gris clair dans la cassure, très siliceux, en plaquettes rugueuses, simulant parfois des quartzites; ces bancs de calcaires siliceux ont une patine jaune sale et rappellent certaines assises du Flysch nummulitique de la région. Tout cela alterne. Partout, les bancs sont plissés, froissés, contournés, et se cassent en des lames qui ont des formes de tuiles ou de surfaces gauches quelconques. Nulle part nous n'avons vu de fossiles. L'aspect général est celui des Schistes Lustrés, mais avec un métamorphisme incomplet, une cristallinité moindre, et aussi une prédominance des calcaires sur les schistes qui n'est pas habituelle dans les Schistes

Lustrés. L'analogie est grande, cependant, avec les roches du Passo della Mulatiera, près de Bardonnèche, qui sont des Schistes Lustrés incontestables, encore que la cristallinité y paraisse moindre qu'ailleurs [1].

Au col étroit situé tout en haut du ravin de la Lovetière (col que les bergers appellent la Grande-Forclaz, la Grande-Forclaz de la carte d'État-Major étant, pour eux, la Petite-Forclaz), on voit la base du paquet de calcaires du mont Jovet et le rapport de ce paquet avec le Trias sous-jacent.

Cette base est formée d'un banc de serpentine laminée, vert jaunâtre, vert clair ou noire, mélangée à du marbre blanc et surmontée immédiatement par les calcaires gris du type habituel. Le banc de serpentine peut avoir 20^m d'épaisseur, peut-être 30^m. Il repose sur des calcaires triasiques *cargneulisants* et sur des gypses. La serpentine est laminée de façon extraordinaire, parfois transformée en schistes verts, parfois en une sorte d'amiante. Le mélange *originel* de calcaire marmorisé blanc et de serpentine est devenu une mylonite. Certains bancs sont brisés en menus fragments recimentés par de la calcite secondaire. Au col même, une déchirure du manteau vert de serpentine montre, en dessous, la cargneule, blanche ou jaune pâle, très mylonitique à la surface. Cette surface est arrondie et comme usée. La mylonite renferme des fragments cassés de calcaire siliceux blanc, jouant le quartzite et cimentés par de la calcite. Des veines de quartz traversent tout cela. A l'est du col, plusieurs petits dômes de cargneules apparaissent, de la même manière, dans des trous du manteau vert sombre ; sur le versant Sud, et à peu de distance du col, le manteau de serpentine est troué par des entonnoirs au fond desquels on voit du gypse.

Le banc vert de serpentine, toujours à la base du paquet des calcaires du mont Jovet, affleure en plusieurs points sur le versant Ouest du vallon de la Lovetière, à une cote voisine de 2100. On le voit reposer sur des gypses (entonnoirs), ou sur des cargneules mylonitiques (près du Biolay) ; il a partout les mêmes caractères qu'au col, laminage, et mélange mylonitique avec un marbre blanc. Deux autres affleurements, visibles l'un et l'autre sur une grande longueur, du même banc vert, s'observent sur les deux versants du vallon des Frasses, également à une cote voisine de 2100. Rien n'indique mieux l'horizontalité d'ensemble du paquet que cette constance du niveau de base.

Partout où le contact est visible, il se présente comme un contact anormal.

---

[1] PIERRE TERMIER et WILFRID KILIAN, *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 889.

Le paquet des calcaires du mont Jovet repose sur le Trias, en concordance apparente, Trias formé, près du contact, de gypses ou de cargneules, ou de calcaires blancs passant à des cargneules; mais il y eu traînage du paquet sur son substratum triasique, comme en témoignent les mylonites des deux terrains au contact, et surtout l'écrasement et le laminage du banc de serpentine et du banc de marbre blanc qui constituent la base du paquet traîné. Marcel Bertrand a bien vu ces phénomènes d'écrasement et de mélange mécanique; seulement, voulant admettre que tout fût *en place*, il a fait appel à l'hypothèse, bien invraisemblable aujourd'hui, d'un synclinal liasique *amygdalaire* s'ouvrant dans un anticlinal dédoublé et façonné en éventail. La réalité est tout autre. Il n'y a pas d'anticlinal écrasé dans le contact. Le paquet des calcaires du Jovet est indépendant de son socle de Trias : c'est un lambeau de recouvrement, venu d'ailleurs, flottant sur un pays plissé.

On voit clairement, sur la carte géologique, que, dans le traînage du lambeau sur son substratum, il y a eu entraînement partiel, inégal et capricieux, du Trias. L'allure lenticulaire des quartzites du Trias inférieur, entre les cargneules et le Houiller, au sud, au sud-ouest, au nord-ouest et au nord-est du mont Jovet, en est la preuve manifeste. C'est à l'entraînement du Trias qu'est due l'apparente concordance des assises du lambeau charrié et des assises du substratum. Dès que l'on descend, soit vers le Nord, soit vers le Sud, dans le Houiller qui supporte le Trias, le style tectonique de ce Houiller apparaît profondément différent du style, quasi horizontal, du lambeau de recouvrement et du Trias qu'il écrase et entraîne sous lui.

D'où vient ce lambeau de recouvrement? Est-il un témoin avancé, sorte d'*enfant perdu* de la *nappe des Schistes Lustrés* de la Haute-Tarentaise, de la Haute-Maurienne, du Haut-Queyras? C'est l'hypothèse qui vient la première à l'esprit. Ou bien vient-il d'une région plus *externe* des Alpes, et est-il un témoin d'un *repli en arrière*, assez brusque pour être disharmonique, de la *nappe briançonnaise* ou *nappe du Grand-Saint-Bernard?* Hypothèse moins simple, tectoniquement, que la première, mais qui va mieux avec le semi-métamorphisme des assises charriées. Pour essayer de trancher cette question, nous avons dû reprendre l'étude des Schistes Lustrés qui affleurent, accompagnés de roches vertes, au nord de la bande houillère de Tarentaise.

En remontant la vallée du Versoyen de Bourg-Saint-Maurice à Bonneval-

les-Bains [1], puis celle du Torrent des Glaciers de Bonneval aux Chapieux, on voit se succéder, en série renversée, le Houiller, le Trias (cargneules), puis un système de schistes liasiques comprenant l'assise des marbres du Châtelard, enfin de nouveaux schistes liasiques (non métamorphiques) renfermant une masse intrusive de roche verte (déterminée par l'un de nous, autrefois, comme mélaphyre recristallisé). Vers Bonneval, cette série passe *insensiblement* à des Schistes Lustrés typiques, dont certains bancs sont hautement métamorphiques, alternant avec des lits gréseux et microbréchiformes, et contenant, dans les environs des cols des Rousses et de Broglie, des amas de roches vertes. En continuant de monter vers les Chapieux, on observe que les Schistes en question alternent avec de gros bancs de *brèche polygénique* à ciment cristallin et séricíteux et reposent sur les marbres du Lias (type des Etroits du Cïex et de Villette); que ceux-ci surmontent eux-mêmes le Trias; enfin que, sous le Trias, apparaît en un point (Crey-Bettex) le Houiller non métamorphique et indiscutable. La série isoclinale que nous venons de décrire, manifestement formée par les multiples replis de la couverture mésozoïque du Houiller, se prolonge : d'une part, en Italie (Crammont, Grande-Golliaz, etc.), où M. Franchi y a signalé des *Bélemnites*, en arrière de la zone Sion-Val-Ferret; d'autre part, au Sud-Ouest, vers le mont Roignaix, Aime et la base ouest du socle du mont Jovet, en arrière de la zone des Aiguilles d'Arves et de ses brèches éogènes.

Le faciès métamorphique Schistes Lustrés existe donc, en France, sur le bord nord de cette zone [2]. Il s'y mélange avec un faciès semi-métamorphique qui rappelle celui des calcaires du mont Jovet, et avec le faciès non métamorphique du Lias, dans lequel alternent les schistes calcaires et les brèches polygéniques; et il semble bien qu'il y ait, là, tous les passages entre les trois faciès, par augmentation graduelle, parfois rapide, de la cristallinité. Les Schistes Lustrés de Bonneval-les-Bains seraient, tout au moins dans leur partie inférieure, une transformation latérale, par métamorphisme, de ce Lias alpin à la fois schisteux et bréchiforme que l'un de nous a appelé le *type mixte* du Jurassique intra-alpin; et la ressemblance de certains d'entre eux aux calcaires du Jovet conduirait à penser que Potier et Marcel

---

(1) W. Kilian et C. Jacob, *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 802 et 853.

(2) Observation déjà faite par Marcel Bertrand (feuille *Albertville* de la Carte géologique et Notice explicative de cette feuille, 1897).

Bertrand ont eu raison d'attribuer ces derniers au Lias. Mais rien ne permet d'affirmer que l'âge des Schistes Lustrés de Bonneval soit exclusivement liasique. Les brèches (1), qui forment des intercalations répétées dans la partie haute de l'ensemble schisteux de Bonneval, rappellent beaucoup les brèches à *Nummulites* de la zone des Aiguilles d'Arves (Villarclément), sans qu'on y ait cependant trouvé, jusqu'ici, aucun fossile tertiaire; par contre, celles de la base du complexe schisteux se relient nettement aux brèches calcaires à *Bélemnites* du Lias (brèche du Télégraphe W. K). Il est donc possible que le sommet de la série des Schistes Lustrés de Bonneval appartienne à l'Eogène. En tout cas, la présence de nombreux bancs de brèche semble indiquer, dans cette région septentrionale de la Tarentaise, un faciès plus littoral et un régime de sédimentation plus troublé que dans les pays classiques de Schistes Lustrés. Si l'on considère que, en Valais, les Schistes Lustrés apparaissent au sein des nappes, plus *extérieures* encore, du Simplon, on demeurera convaincu du non-parallélisme, dans les Alpes, des zones isopiques et des unités tectoniques.

Mais revenons à la question de l'origine du lambeau de recouvrement du mont Jovet. On n'observe, dans ce lambeau, aucune intercalation bréchiforme. Cette absence totale des brèches, alors qu'elles sont si nombreuses dans la bande de Bonneval, suffit à rendre tout à fait invraisemblable l'hypothèse d'une liaison tectonique entre le mont Jovet et le prolongement Sud-Ouest de ladite bande. Le lambeau du Jovet ne vient ni du Nord-Ouest, ni de l'Ouest; il n'appartient ni à un repli en arrière de la nappe briançonnaise, ni à un semblable repli de la nappe des Aiguilles d'Arves. Il faut donc qu'il vienne de l'Est ou du Sud-Est; qu'il appartienne au pays des Schistes Lustrés sous lequel s'enfonce, à l'Est, la nappe briançonnaise; qu'il soit un témoin, charrié, d'une région un peu particulière de ce pays, région où manquaient les brèches, où dominaient les calcaires et où le métamorphisme était resté inachevé.

---

(1) W. Kilian et C. Jacob, *loc. cit.*

SPECTROSCOPIE. — *Tableau des raies de grande sensibilité des éléments, destiné aux recherches analytiques.* Note de M. A. de Gramont.

A la suite de travaux effectués pendant ces dernières années pour divers Services ou Industries intéressant la Défense Nationale, il m'a été demandé de plusieurs côtés de donner communication des longueurs d'ondes des raies de grande sensibilité, ou des raies ultimes des différents corps simples dont la recherche m'avait été imposée. Bien que, pour plusieurs corps, la spécification des raies ultimes soit encore incertaine ou incomplète, ou que mes études n'aient porté que sur une partie du spectre, j'ai cru de quelque utilité de présenter ici les données déjà réunies. Elles pourront servir aux recherches chimiques.

Ces raies ont été obtenues dans l'étincelle condensée, et y sont présentes sans ou avec self-induction; elles ont été reconnues, aussi bien par l'analyse directe sur les métaux, les alliages et les minéraux conducteurs, que par la méthode des sels alcalins en fusion avec les minéraux non conducteurs ou les précipités pulvérulents. Ces raies se trouvent aussi parmi les plus fortes de l'arc, et beaucoup d'entre elles sont présentes dans le spectre du chalumeau oxyacétylénique qui, pour certains éléments placés dans sa flamme, ne donne aucun spectre, ou bien un spectre de bandes seulement.

Les raies ultimes sont désignées ici par les symboles u_1, u_2, u_3 désignant leur ordre de persistance, u_1 étant la dernière à disparaître.

Les raies les plus sensibles sont imprimées en caractères gras : **3961,5**; et celles dont la sensibilité vient immédiatement après, en caractères elzévirs : 5465,5.

Les dispositifs électriques et les spectrographes employés ont été déjà décrits ici dans une Communication sur le spectre du titane (1). On trouvera aussi, dans une Note antérieure (2), des observations sur les variations de sensibilité que peuvent présenter les raies ultimes en passant d'une source lumineuse à une autre.

Les longueurs d'ondes du Tableau sont exprimées ici en unités d'Angström internationales.

(1) *Comptes rendus*, t. **166**, 1918, p. 94.
(2) *Comptes rendus*, t. **159**, 1914, p. 5.

		A l'observation oculaire :	Par la photographie : Spectrographe *crown uviol.*	Spectrographe *quartz.*
Aluminium		6245,1; 6233,8	**3961,5**$_{u_1}$; **3944,0**$_{u}$	3092,7; 3082,2
Antimoine			3267,5; 3232,5	**2598,1**$_{u}$; **2528,5**$_{u}$; 2311,5
Argent		5465,5; 5209,1	**3383,0**$_{u_2}$; **3280,7**$_{u_1}$	2437,7
Argon	[1]			
Arsenic				2860,5; **2780,2**$_{u}$; 2745,0; **2349,8**$_{u}$; 2288,1
Azote	[2]			
Baryum		5535,5	**4934,1**$_{u_2}$; **4554,0**$_{u_1}$; 3891,8	2335,3
Bismuth		4722,5		**3067,7**$_{u_1}$; 2989,0; 2938,3; **2898,0**$_{u_2}$; 2780,5
Bore			3451,4	**2497,7**$_{u}$; **2496,8**$_{u}$
Brome	[2]			
Cadmium		6438,5; 5085,8; 4800,0	3610,5; 3261,1	2748,6; **2288,0**$_{u_2}$; **2265,0**$_{u_1}$; 2144,4
Cæsium			**4593,2**$_{u}$; **4555,4**$_{u}$	
Calcium			**4226,7**$_{u_3}$; **3968,5**$_{u_2}$; **3933,7**$_{u_1}$	
Carbone			4266,9	**2478,6**$_{u}$; 2296,9
Celtium	[3]			2685,2
Cérium	[4]		4186,6; **4040,9**$_{u}$; **4012,6**$_{u}$	
Chlore	[2]			
Chrome		5208,4; 5206,1; 5204,5	4289,7; 4274,8; **4254,3**$_{u}$; **3605,3**$_{u}$; **3593,5**$_{u}$; 3578,7	
Cobalt		5353,5; 5342,7	**3453,5**$_{u}$; **3405,1**$_{u}$	**2388,9**$_{u_1}$; **2378,6**; 2363,8; 2311,6; 2307,9; 2286,2
Colombium			4101,0; **4079,7**$_{u}$; **4059,0**$_{u}$; 3358,4	
Cuivre		5218,2; 5153,3; 5105,6	**3274,0**$_{u_2}$; **3247,5**$_{u_1}$	
Dysprosium	[1]			
Erbium	[4]		3906,3; 3692,7; 3499,1	
Étain		524,7	3801,0; 3330,6; **3262,3**$_{u}$	**2863,3**$_{u}$; 2840,0; 2706,5
Europium	[4]		4205,1; **4129,8**	
Fer		4404,3; 4383,6	4045,8; 3820,4; 3737,1; 3734,9; 3570,2; 3565,4...	**2755,7**$_{u}$; **2749,3**$_{u}$; **2739,6**$_{u}$; **2395,6**$_{u_2}$; **2382,0**$_{u_1}$
Fluor	[2]			
Gadolinium	[1]			
Gallium			**4172,1**$_{u_1}$; 4033,0	
Germanium			**3269,5**$_{u_2}$	**3039,1**$_{u_1}$; 2651,4
Glucinium			3321,4; 3321,1	**3131,1**$_{u_1}$; **3130,4**$_{u}$
Hélium	[1]			
Holmium	[1]			
Hydrogène		**6562,8**$_{u}$		
Indium			**4511,4**$_{u_1}$; **4101,8**$_{u_2}$	
Iode	[2]			
Iridium	[4]		**3513,7**$_{u}$; 3437,1; **3220,8**$_{u}$	
Krypton	[1]			
Lanthane	[4]		4333,8; 4086,7; 3995,8; 3988,5; **3949,1**$_{u}$	
Lithium		**6707,9**$_{u}$	**4602,2**$_{u}$	
Lutécium	[1]			
Magnésium		5183,6; 5172,7; 5167,3	3838,3; 3832,3	**2852,1**$_{u_1}$ ([1]); **2802,7**$_{u_2}$; **2795,5**$_{u_3}$

[1] Non étudiés par l'auteur. [2] Ne donnant ni raies ultimes ni raies de grande sensibilité. [3] En cours d'étude; résultats provisoires.
[4] Étudiés seulement au crown uviol; résultats provisoires. ([1]) Masquée par Na 2852,8.

Raies de grande sensibilité et raies ultimes des éléments, DANS LES SPECTRES DE DISSOCIATION (*suite*).

			Par la photographie :	
		A l'observation oculaire :	Spectrographe *crown uviol.*	Spectrographe *quartz.*
Manganèse.....		4823,6; 4783,5; 4754,1.......	4034,5; 4033,1; **4030,9**$_{u_2}$..........................	2605,7; **2593,7**$_u$; **2576,2**$_{u_4}$
Mercure........		5460,7; 4358,3	....	**2536,5**$_u$
Molybdène.....		5570,5; 5533,2; 5506,5.......	**3903,0**$_u$ (¹); **3864,1**$_u$; **3798,3**$_u$ (¹); 3635,2	
Néodyme......	[3]	....	4303,6; 4177,3; 3951,2	
Néon..........	[1]			
Nickel.........		5476,9; 5081,1; 4714,4.......	3619,4; 3524,5; 3515,1; **3414,8**$_u$; 3380,6.........	2437,8; **2416,2**$_{u_1}$; **2316,1**$_u$; **2303,0**$_u$
Or............		6278,2; 5837,4; 4792,6.......	....	2802,2; **2676,0**$_{u_1}$; **2428,0**$_u$
Osmium........	[1]			
Oxygène.......	[2]			
Palladium.....	[4]	....	**3634,7**$_u$; **3609,6**$_u$; 3421,2; **3404,6**$_u$	
Phosphore.....		....	....	2555,0; **2553,3**$_u$; **2535,6**$_u$; 2534,0
Platine........	[3]	5475,8; 5390,8; 5301,6; 5227,6	**3966,4**$_u$; 3923,0; 3268,4.........................	3064,7; 2929,8; 2734,0; 2659,4
Plomb.........		5608,9; 5005,5...............	**4057,8**$_{u_1}$; **3683,5**$_{u_2}$; 3639,6......................	2614,2; 2203,6; 2175,8
Potassium.....		5832,0; 5801,8; 5782,4.......	**4047,2**$_{u_1}$; **4044,2**$_u$; 3447,4; 3446,4	
Praséodyme....	[1]			
Radium........	[1]	....	(4825,9; 4682,2; 3814,5) (²)	
Rhodium.......	[4]	....	3799,3; 3692,4; 3658,0; **3434,9**$_u$	
Rubidium......		....	**4215,6**$_{u_2}$; **4201,8**$_{u_1}$	
Ruthénium.....	[4]	....	**3499,0**$_u$; 3436,7	
Samarium......	[1]			
Scandium......	[4]	....	4246,9; 3651,9; **3613,8**$_{u_1}$; **3630,8**$_u$	
Sélénium......	[2]			
Silicium.......		6370,9; 6346,8; 5057,0; 5042,3	....	**2881,6**$_u$; 2528,5; **2516,1**$_u$; 2506,9
Sodium........		**5895,9**$_{u_1}$; **5890,0**$_{u_1}$............	**3303,0**$_{u_2}$; **3302,4**$_{u_2}$	
Soufre.........	[2]			
Strontium.....		....	**4607,3**$_u$; 4305,5; **4215,5**$_{u_2}$; **4077,8**$_{u_1}$	
Tantale........	[3]	6045,5; 5997,4...............	3631,9; 3406,9; 3318,8; **3311,2**$_u$..................	2963,4
Tellure........		....	....	2769,8; 2530,8; **2385,8**$_{u_1}$; **2383,3**$_{u_2}$
Terbium.......	[1]			
Thallium......		**5350,5**$_{u_1}$....................	**3775,7**$_{u_2}$; 3519,2; 3229,8.......................	2767,9
Thorium.......	[4]	....	4019,1; 3601,1; 3539,6	
Thulium.......	[1]			
Titane.........		groupe vert (5014,3 à 4981,8)	**3372,8**$_u$; **3361,2**$_u$; **3349,4**$_{u_1}$	
Tungstène.....	[3]	....	**4302,4**$_{u_1}$; **4294,7**; **4008,8**$_u$; 3613,8; **3215,6**$_u$.......	2397,1
Uranium.......	[2]			
Vanadium......	[3]	....	**4408,5**; **4379,2**; **3185,4**; **3184,0**; **3183,4**..........	3110,7; **3102,3**; **3093,1**
Xénon.........	[1]			
Néo-Ytterbium.	[4]	....	**3988,0**$_{u_2}$; **3694,2**$_{u_1}$; **3289,4**	
Yttrium........	[4]	....	**3774,3**$_{u_2}$; **3710,3**$_{u_1}$; 3633,1; **3600,7**$_{u_3}$; 3242,3	
Zinc...........		6362,3.......................	**4810,5**$_{u_3}$; **4722,2**$_{u_2}$; 4680,2; **3345,0**$_{u_1}$.............	2138,5
Zirconium.....		groupe bleu (4815,5 à 4687,8)	**3496,2**$_u$; 3438,2; **3392,0**$_{u_1}$	

[1] Non étudiés par l'auteur. [2] Ne donnant ni raies ultimes ni raies de grande sensibilité. [3] En cours d'étude; résultats provisoires.

Un certain nombre de raies visibles, principalement celles dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 4800 (limite de sensibilité des plaques ordinaires du commerce pour des raies d'intensité moyenne) ont été placées dans la colonne « spectrographe crown uviol », parce que c'est avec cet appareil que leur sensibilité photographique a été déterminée. Mais ces raies bleues, indigo ou violettes peuvent être aussi d'une très grande sensibilité pour l'œil, par exemple celles des éléments suivants : baryum, cœsium, calcium, chrome, fer, gallium, indium, plomb, rubidium, strontium, zinc, etc.

En ce qui concerne les terres rares, les déterminations de raies ont été faites sur les silicates ou les niobates minéraux par le procédé des sels fondus. Les oxydes précipités n'ont pas donné jusqu'ici de résultats satisfaisants avec ce dispositif.

La colonne « crown uviol » pourrait offrir un intérêt astronomique. Elle ne comprend pas de raies de longueurs d'ondes inférieures à 3170.

Pour les éléments susceptibles de donner des spectres d'arc, et pour lesquels aucune raie n'est donnée ici, on pourra, presque à coup sûr, trouver des raies de grande sensibilité de l'étincelle en choisissant les plus fortes raies de l'arc dans les Tables d'Exner et Haschek, de Kayser, ou dans les « Appendix of the Index of Spectra » de W. Marshall Watts.

Le Tableau donné ci-dessus est une simple présentation de l'état d'avancement de recherches personnelles en cours qui me permettront de le compléter et éventuellement de le rectifier.

NAVIGATION. — *Sur l'application du tube de Pitot à la mesure de la vitesse des navires.* Note de M. M. LAUBEUF.

Notre très regretté confrère M. Yves Delage a communiqué une intéressante Note *Sur l'application du tube de Pitot à la mesure de la vitesse des navires*, dans la séance du 11 octobre 1920.

M. Mesnager dans la séance du 18 octobre 1920 a indiqué deux appareils basés sur le même principe, servant à la mesure des débits d'eau, et a conclu que leur emploi paraissait difficile à la mer.

Je ferai remarquer que l'Académie des Sciences a déjà été saisie de la question; on peut lire dans les *Comptes rendus* (séance du 18 novembre 1901) la description d'un loch de MM. Raverot et Belly, destiné à la mesure de

la vitesse des navires et basé sur l'emploi du tube de Pitot (*Comptes rendus*, t. 133, p. 811).

Cet appareil a été effectivement construit et placé sur trois navires de guerre de la Marine française : Le *Pothuau*, le *Latouche-Tréville* et le *Cassini*.

J'ai eu personnellement à l'installer sur le croiseur cuirassé *Pothuau*, et je crois devoir ajouter quelques remarques à la Note de M. Yves Delage.

L'appareil décrit dans cette Note serait difficilement logeable sur un navire, surtout sur un navire de guerre dont les fonds sont toujours très encombrés; de plus, certaines parties de l'appareil paraissent d'un fonctionnement délicat et amènent à penser que cet instrument est plutôt un instrument de laboratoire; pour l'emploi à bord des navires il est nécessaire d'avoir des appareils plus simples et plus robustes.

Le loch de MM. Raverot et Belly transmet des indications à distance au moyen d'un système uniquement hydraulique et d'un réglage facile.

M. Yves Delage avait prévu une correction pour les variations de tirants d'eau du navire, mais il y a d'autres causes d'erreur :

1° Les oscillations dues au roulis et au tangage affectent l'instrument. Il est nécessaire de prévoir, comme l'ont fait MM. Raverot et Belly, un dispositif amortisseur des indications manométriques.

2° La viscosité de l'eau fait que le mouvement du navire à travers la masse liquide entraîne des molécules dans le sens de la marche.

Cet entraînement, très notable au voisinage de la carène et aux grandes vitesses, va en diminuant à mesure que la vitesse diminue et à mesure que les filets d'eau sont plus éloignés de la coque.

Il est donc nécessaire que l'orifice du tube de Pitot soit à une certaine distance de la carène et que cette distance soit fixe au lieu d'être variable comme le propose M. Yves Delage.

3° Le mouvement du navire détermine à la surface de la mer une série d'oscillations dites *ondes satellites* qui accompagnent la carène. On doit distinguer parmi elles deux ondes solitaires : la vague d'étrave et la vague d'étambot et entre celles-ci des vagues régulières, parallèles, de hauteurs décroissantes, dites *ondes d'oscillation transversale*.

Il y a donc tout le long de la carène des crêtes et des creux. Les hauteurs de ces crêtes et de ces creux sont plus ou moins grandes, suivant que la vitesse du navire est plus ou moins élevée.

De plus, les crêtes et les creux n'occupent pas une position fixe par rapport à la carène : cette position varie avec la vitesse.

Enfin, le tube de Pitot est affecté dans ses indications non pas seulement

par la hauteur des crêtes et des creux, mais par la vitesse des molécules d'eau; les ondes d'oscillation ont en effet des propriétés analogues à celles de la houle trochoïdale. La vitesse des molécules d'eau, par rapport au navire, est augmentée aux crêtes et diminuée aux creux.

Sur le *Pothuau* l'instrument était placé exactement dans une crête, à la vitesse réelle du navire de $19^n,5$. L'appareil indiquait alors une hauteur manométrique correspondant à $22^n,7$. Il en était de même sur le *Latouche-Tréville* et le *Cassini*.

Il est impossible de tenir compte de ces diverses causes d'erreur, dans un loch basé sur le tube de Pitot.

La seule méthode est de faire courir le navire à différentes allures sur une base mesurée, de déterminer les vitesses réelles du navire, de relever pour chaque vitesse mesurée directement la dénivellation donnée par l'appareil et d'étalonner l'instrument d'après ces divers relevés, en formant une table ou en traçant deux courbes qui donnent en regard des dénivellations manométriques la vitesse réelle du navire.

C'est ce qui a été fait par MM. Raverot et Belly sur les trois navires précités; ce système n'est évidemment pas théoriquement parfait en raison des variations de tirants d'eau et d'assiette du navire, mais il donne des résultats suffisamment approchés pour les besoins de la pratique.

M. **M. Laubeuf** fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : *Les sous-marins allemands*.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de candidats à la chaire d'*Organisation technique du travail humain* déclarée vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat à présenter en première ligne, le nombre des votants étant 49,

M. J.-P. Langlois obtient.	34	suffrages
M. Jules Amar »	9	»
M. A. Magnan »	5	»

Il y a 1 bulletin blanc.

M. **J.-P. Langlois** sera désigné en première ligne.

Au deuxième tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat à présenter en seconde ligne, le nombre des votants étant 51,

M. A. Magnan	obtient	30 suffrages
M. Jules Amar	»	16 »
M. Imbert	»	1 suffrage

Il y a 4 bulletins blancs.

M. A. **Magnan** sera désigné en deuxième ligne.

Au troisième tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat à présenter, s'il y a lieu, en troisième ligne, le nombre des votants étant 42,

Il y a 21 bulletins blancs.

M. Jules Amar	obtient.	17 suffrages
M. Imbert	»	4 »

En présence de ce résultat, M. le Président annonce qu'aucun candidat ne sera présenté en troisième ligne.

En conséquence, la liste présentée à M. le Sous-Secrétaire d'État de l'enseignement technique comprendra :

En première ligne.	M. **J.-P. Langlois**
En deuxième ligne	M. **A. Magnan**

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui sera présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique pour la chaire de *Géologie*, actuellement vacante au Muséum d'Histoire naturelle.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat à présenter en première ligne, le nombre de votants étant 45,

M. Paul Lemoine réunit l'unanimité des suffrages.

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat à présenter en seconde ligne, le nombre de votants étant 33,

M. René Chudeau réunit l'unanimité des suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

En première ligne	M. **Paul Lemoine**
En seconde ligne	M. **René Chudeau**

CORRESPONDANCE.

MM. **Eugène Burlot**, **E. Esclangon**, **Henry Gault**, **P. Le Rolland** adressent des remercîments pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Albert Garrigues, *Les plantes en médecine. Le seigle et l'ergot.* (Présenté par M. P. Termier.)

2° Louis Mengaud, *Recherches géologiques dans la région cantabrique.* (Présenté par M. H. Douvillé.)

3° Vice-amiral Arago, *Deuxième contribution à l'étude expérimentale de la houle.* (Présenté par M. E. Bertin.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les homologies de Poincaré.* Note de MM. **Gustave Dumas** et **J. Chuard**, présentée par M. Paul Appell.

Les homologies interviennent dès le début des recherches de Poincaré sur l'*Analysis situs*. Qu'est-ce qu'une homologie? Pourquoi les homologies se combinent-elles comme des équations? Que correspond-il à une homologie déduite d'une autre par division? Telles sont les questions, dont on s'est déjà beaucoup préoccupé, et que les auteurs de cette Note cherchent à élucider.

Les homologies jouissent des mêmes propriétés quel que soit le nombre de dimensions des variétés auxquelles elles sont rattachées. Pour cette raison, ce qui suit n'est énoncé que relativement à des surfaces polyédrales de l'espace usuel.

Ces polyèdres sont, par hypothèse, fermés. Ils peuvent présenter des lignes singulières. Ils sont de la nature de ceux que MM. Veblen et Alexander ont considéré dans leur étude sur les variétés à N dimensions [1]. Les

---

[1] O. Veblen and J. W. Alexander, *Manifolds of N dimensions* (*Annals of Mathematiks*, seconde série, t. 14, p. 163).

faces sont simplement connexes. Celles-ci, de même que les arêtes sont supposées orientées d'après le procédé de ces savants et les équations introduites par eux, en correspondance avec les Tableaux de Poincaré ([1]), servent ici de base aux conclusions.

Appelons système d'équations A, le système linéairement indépendant d'équations linéaires et homogènes que l'on peut faire correspondre à un polyèdre Π admettant α sommets et β arêtes orientées. Ce système A renferme $\alpha - 1$ équations portant sur β inconnues. Les coefficients sont égaux à 0, $+1$ et -1.

A ce système A, faisons correspondre un Tableau B relatif à un système complet de solutions entières. Chaque ligne de celui-ci correspond à une solution; il y en a $\beta - \alpha + 1$. En désignant ces différentes lignes, les unes par C_i, les autres par T_j, nous pouvons, si C représente une solution entière quelconque, caractériser cette solution par une relation, dont le sens est facile à saisir :

$$C = (k_1 C_1 + \ldots + k_\lambda C_\lambda) + (l_1 T_1 + \ldots + l_\rho T_\rho), \tag{1}$$

où $\lambda + \rho = \beta - \alpha + 1$. Les coefficients k_i et l_j sont déterminés d'une manière unique dès que C est donnée. Ce sont des quantités en général entières, fractionnaires le cas échéant.

D'un autre côté, à toute solution entière C correspond sur Π un circuit fermé ou plus précisément un ensemble de circuits fermés. Chacun de ces ensembles est déterminé d'une manière unique dès que C est donnée, si, toutefois, on fait abstraction des *contours nuls*, autrement dit, des contours correspondant à la solution identiquement nulle du système A.

La relation (1), par conséquent, représente non seulement une relation entre des solutions entières du système A, mais aussi une relation entre les circuits fermés correspondants de Π. Ce parallélisme conduit aux propriétés des circuits fermés de Π.

Cela étant, en supposant que Π possède γ faces, distinguons les deux cas susceptibles de se présenter.

1° Π *est bilatéral.* — Soit T le tableau de γ lignes et β colonnes que Poincaré fait correspondre aux arêtes et aux faces. Chacune des lignes de T est solution entière du système A. On peut, à cause de cela, former un Tableau B en prenant pour ses λ premières lignes C_i, $\gamma - 1$ des lignes de T, et, pour ses ρ dernières lignes T_j, $\rho = \beta - \alpha - \gamma + 2$ solutions entières

([1]) POINCARÉ, *Second complément à l'A. S.* (*Proc. of the L. M. S.*, t. 32, p. 280.)

quelconques convenablement choisies. On peut même toujours obtenir, condition que nous supposons réalisée ici, que le système ainsi formé devienne *fondamental*, c'est-à-dire tel que C ne puisse, d'après (1), être solution entière que si les coefficients K_i et l_j sont entiers.

On voit, en outre, à cause de la signification géométrique des C_i, que C ne pourra limiter sur II une ou plusieurs aires simplement connexes que si tous les coefficients l_j sont égaux à zéro. On aura, dans ce cas, et, par définition, l'homologie

(2) $$C \sim 0,$$

ce qui signifie, d'après (1), que l'on a

(3) $$C = k_1 C_1 + k_2 C_2 + \ldots + k_\lambda C_\lambda.$$

Les k_i étant entiers, le second membre de cette dernière égalité donne, disons-le en passant, les aires effectivement limitées par la courbe C satisfaisant à l'homologie (2).

En généralisant, si $D_1, D_2, \ldots, D_6$ sont des circuits fermés ou des ensembles de circuits fermés, tels que la somme des solutions qui leur correspondent, multipliées respectivement par des entiers m, conduit à des coefficients l_j tous égaux à zéro, on a

(4) $$m_1 D_1 + m_2 D_2 + \ldots + m_6 D_6 \sim 0.$$

On voit donc que, comme les congruences de l'arithmétique, les homologies peuvent se combiner à la façon des équations habituelles.

On voit également que $\rho + 1$ circuits fermés ou ensembles de circuits fermés seront toujours liés par une homologie.

Une homologie, enfin, peut toujours, lorsque II est bilatéral, être divisée par un entier. Si, en effet, d est un diviseur commun aux entiers m dans (4), le premier membre de (4), après division par d, représentera encore un circuit fermé ou un ensemble de circuits fermés limitant des aires simplement connexes, puisque, ce premier membre étant envisagé comme solution entière de (1), les coefficients k_i qui lui correspondent ne peuvent être, vu la nature du Tableau adopté B, que des entiers.

2° II *est unilatéral*. — Dans ce cas, le plus grand diviseur élémentaire du Tableau T (invariant ou coefficient de torsion chez Poincaré) se trouve toujours égal à 2. On ne peut construire qu'un Tableau B dont le plus grand diviseur élémentaire est aussi égal à 2. Il y aura, dans ce cas, inévitablement des solutions entières données par la formule (1) avec certains des k_i et l

fractionnaires et multiples de $\frac{1}{2}$. On aura, en outre,

$$\lambda = \gamma \quad \text{et} \quad \rho = \beta - \alpha - \gamma + 1.$$

Tout ce qui précède, relativement aux homologies correspondant à Π bilatéral, subsiste encore, sauf que l'on ne peut plus effectuer toujours des divisions par des entiers. L'homologie $C \sim 0$ exige, en effet, que, dans (1), non seulement les l_j soient tous nuls, mais encore que les k_i soient tous entiers. Or, il arrive, qu'en correspondance avec le premier membre d'une homologie divisée par un entier, les coefficients k_i ne puissent être tous entiers.

Dernière remarque. — Si l'on rapproche les deux définitions des nombres de Betti, celle de Betti lui-même et celle de Poincaré [1], on constate que celle de Betti est difficile à conserver. Elle semble, en effet, impliquer ici, Π étant unilatéral, la possibilité de toujours trouver ρ solutions entières Γ_j du système A, telles que toute autre solution entière soit encore exprimée par (1), les k_i et l_j étant tous entiers.

Cela est impossible. Des deux définitions, celle de Poincaré reste donc, comme on le sait d'ailleurs, la seule qui se puisse adopter.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *L'équation de Laplace en coordonnées hypertoroïdales,* Note de M. **Pierre Humbert**, présentée par M. Appell.

L'identité, établie par M. Appell [2], entre les polynomes $U_{m,n}$ d'Hermite et les fonctions hypersphériques fait soupçonner l'existence, entre les fonctions à deux variables du type hypergéométrique et les problèmes du potentiel dans l'espace à quatre dimensions, d'un lien semblable à celui que l'on connaît entre les fonctions du même type à une variable et les mêmes problèmes dans l'espace à trois dimensions. J'ai montré depuis [3] que l'on rencontre en effet des cas limites des fonctions F_2 et F_3 dans l'expression du produit de Laplace relatif à certaines hypersurfaces (hypercylindres sphérique et parabolique, hyperparaboloïde de révolution). Je vais à présent indiquer une nouvelle relation du même genre, rattachant

(1) Poincaré, *Premier Complément à l'A. S.* (*Rend. di Pal.*, t. 13, p. 286).

(2) *Rend. Circ. mat. Palermo*, 1913, p. 203.

(3) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 564, 832; t. 171, 1920, p. 490.

les polynomes $\mathcal{V}_{m,n}$ d'Hermite-Didon à l'équation de Laplace en coordonnées hypertoroïdales.

Le changement de variables

$$x = \frac{u\,\mathrm{sh}\,\sigma}{\mathrm{ch}\,\sigma - \cos\theta}, \qquad y = \frac{v\,\mathrm{sh}\,\sigma}{\mathrm{ch}\,\sigma - \cos\theta},$$

$$z = \sqrt{1 - u^2 - v^2}\,\frac{\mathrm{sh}\,\sigma}{\mathrm{ch}\,\sigma - \cos\theta}, \qquad t = -\frac{\sin\theta}{\mathrm{ch}\,\sigma - \cos\theta},$$

où l'hypersurface $\sigma = \text{const.}$,

$$(x^2 + y^2 + z^2 + t^2 - 1)^2 + k(x^2 + y^2 + z^2) = 0$$

est engendrée par la rotation autour de l'axe des t d'un tore situé dans l'espace des xyt, conduit à l'équation de Laplace

$$\begin{aligned}\Delta V = \sqrt{1 - u^2 - v^2}\Bigg[& \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{1 - u^2}{\sqrt{1 - u^2 - v^2}}\frac{\partial V}{\partial u} - \frac{uv}{\sqrt{1 - u^2 - v^2}}\frac{\partial V}{\partial v}\right) \\ & + \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1 - v^2}{\sqrt{1 - u^2 - v^2}}\frac{\partial V}{\partial v} - \frac{uv}{\sqrt{1 - u^2 - v^2}}\frac{\partial V}{\partial u}\right)\Bigg] \\ & + (\mathrm{ch}\,\sigma - \cos\theta)^2\frac{\partial}{\partial\sigma}\left[\frac{\mathrm{sh}^2\sigma}{(\mathrm{ch}\,\sigma - \cos\theta)^2}\frac{\partial V}{\partial\sigma}\right] \\ & + \mathrm{sh}^2\sigma(\mathrm{ch}\,\sigma - \cos\theta)^2\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\frac{1}{(\mathrm{ch}\,\sigma - \cos\theta)^2}\frac{\partial V}{\partial\theta}\right] = 0.\end{aligned}$$

En cherchant des solutions de la forme

$$V = (\mathrm{ch}\,\sigma - \cos\theta) f_1(\theta) f_2(\sigma) F(u, v),$$

nous serons aisément amenés à prendre $f_1(\theta) = \cos\mu\theta$, et nous aurons, pour f_2, l'équation

$$\frac{d^2 f_2}{d\sigma^2} + 2\cot\sigma\frac{df_2}{d\sigma} + (1 - \mu^2) f_2 = \frac{\lambda f_2}{\mathrm{sh}^2\sigma},$$

λ étant une constante arbitraire. Si l'on pose $\lambda = \nu(\nu - 1)$, cette équation est celle que vérifie la fonction $C^{\nu}_{\mu,1}(\mathrm{ch}\,\sigma)$, en conservant la notation que nous avons employée récemment [1]

$$C^{\nu}_{\lambda,m} = \mathrm{sh}^m\sigma\frac{d^m}{d(\mathrm{ch}\,\sigma)^m}C^{\nu}_{\lambda}(\mathrm{ch}\,\sigma),$$

C^{ν}_{λ} étant le polynome de Gegenbauer. Il nous restera pour la fonction F,

---

[1] *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 537.

toutes réductions opérées, l'équation

$$(1-u^2)\frac{\partial^2 F}{\partial u^2} - 2uv\frac{\partial^2 F}{\partial u\,\partial v} + (1-v^2)\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} - 2u\frac{\partial F}{\partial u} - 2v\frac{\partial F}{\partial v} + \nu(\nu-1)F = 0.$$

Or, une solution de cette équation est le polynome $\mathcal{V}_{m,n}(u, v)$, où l'on a $m+n=\nu-1$, ainsi qu'on le constate à partir des équations vérifiées par ce polynome et indiquées par Didon (¹). Rappelons que ce polynome, cas particulier de la fonction hypergéométrique F_2, est défini par le développement

$$(1-x^2-y^2)^{\frac{1}{2}}[(1-ax-by)^2+(a^2+b^2)(1-x^2-y^2)]^{-1} = \sum_m \sum_n a^m b^n \mathcal{V}_{m,n}(x, y).$$

Le produit de Laplace en coordonnées hypertoroïdales est donc

$$V = (\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta)\cos\mu\theta\, C_{\mu,1}^{m+n+1}(\operatorname{ch}\sigma)\,\mathcal{V}_{m,n}(u, v).$$

Ce résultat serait aisément étendu à l'espace à $n+2$ dimensions, si l'on fait le changement de variables

$$x_1 = u_1\frac{\operatorname{sh}\sigma}{\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta}, \quad \ldots, \quad x_n = u_n\frac{\operatorname{sh}\sigma}{\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta},$$

$$x_{n+1} = \sqrt{1-u_1^2-\ldots-u_n^2}\,\frac{\operatorname{sh}\sigma}{\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta}, \qquad x_{n+2} = -\frac{\sin\theta}{\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta},$$

on pourra mettre le produit de Laplace sous la forme

$$V = (\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta)^{\frac{n}{2}}\cos\mu\theta\, C_{\mu-\frac{n}{2},\frac{n}{2}}^{m_1+\ldots+m_n+1}(\operatorname{ch}\sigma)\,\mathcal{V}_{m_1,m_2,\ldots,m_n}(u_1, u_2, \ldots, u_n).$$

$\mathcal{V}$ étant le polynome généralisé de Didon, et l'indice $\mu - \frac{n}{2}$ figurant dans la fonction de Gegenbauer pouvant cette fois être fractionnaire.

Si, en particulier, nous faisons $n=1$, ce qui correspond à l'espace à trois dimensions, nous devons trouver la forme classique du produit de Laplace en coordonnées toroïdales, définies par

$$x = \frac{\operatorname{sh}\sigma\cos\varphi}{\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta}, \qquad y = \frac{\operatorname{sh}\sigma\sin\varphi}{\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta}, \qquad z = -\frac{\sin\theta}{\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta}.$$

Mais dans ce cas la fonction $\mathcal{V}_m(u)$ à une seule variable se réduit, comme on sait, à $\sin[(m+1)\arccos u]$, et, en posant $u = \cos\varphi$, nous trouvons

---

(¹) *Étude de certaines fonctions*, etc. (Thèse de doctorat, Paris, 1868, p. 64).

alors

$$V = \sqrt{\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta}\cos\mu\theta\, P_{\mu-\frac{1}{2}}^{m+1}(\operatorname{ch}\sigma)\sin(m+1)\varphi.$$

ce qui est bien la formule connue (¹), on voit de plus que c'est en tant que généralisation de la fonction $\sin[n \arccos x]$ que s'introduisent dans la question les polynomes $\mathcal{V}_{m,n}$.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Congruences de droites dont la surface moyenne est une surface donnée.* Note de M. **Axel Egnell**, présentée par M. G. Kœnigs.

Considérons une surface S quelconque; je me propose de déterminer toutes les congruences de droites ayant pour surface moyenne la surface S. Soit **L** un vecteur-unité, fonction de point, parallèle en chaque point de l'espace à la droite de la congruence qui passe par ce point. La surface S sera la surface moyenne de la congruence, si, en chaque point de la surface, le vecteur **L** satisfait à la condition

$$\operatorname{div} \mathbf{L} = 0. \tag{1}$$

En chaque point $\mathfrak{M}$ de la surface nous pouvons définir de la façon suivante trois vecteurs-unité **M**, **U**, **V**, formant un système trirectangle : le vecteur **M** est parallèle à la normale $\mathfrak{N}$ de la surface, le vecteur **U** parallèle à la projection de la droite D de la congruence qui passe par $\mathfrak{M}$ sur le plan tangent à la surface et le vecteur **V** parallèle à la perpendiculaire commune à $\mathfrak{N}$ et à D. Les vecteurs **U** et **V** déterminent sur la surface deux familles de courbes C_u et C_v : les courbes C_u sont les enveloppes des projections des droites D sur les plans tangents à la surface; les courbes C_v sont les trajectoires orthogonales des droites de la congruence. En désignant par λ l'angle que la droite D forme avec la normale $\mathfrak{N}$, on peut exprimer le vecteur **L** comme suit :

$$\mathbf{L} = \mathbf{M}\cos\lambda + \mathbf{U}\sin\lambda. \tag{2}$$

La condition (1) prend la forme

$$\overline{\mathbf{M}}\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathfrak{M}} + \overline{\mathbf{U}}\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathcal{U}} + \overline{\mathbf{V}}\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathcal{V}} = 0 \quad (^2). \tag{3}$$

(¹) Cf. Whittaker et Watson, *Modern Analysis*, 2e édition, p. 394.

(²) Pour la signification des notations, voir ma Thèse : *Géométrie infinitésimale vectorielle.*

Le vecteur **L** étant constant le long de la droite D, on déduit de la relation (2)

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathfrak{M}} \cos\lambda + \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathfrak{V}} \sin\lambda = 0; \qquad \overline{\mathbf{M}} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathfrak{M}} = \operatorname{tang}^2\lambda\, \overline{\mathbf{U}} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathfrak{V}}.$$

La condition (3) peut donc s'écrire :

$$\overline{\mathbf{U}} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathfrak{V}} + \cos^2\lambda\, \overline{\mathbf{V}} \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \varphi} = 0.$$

Substituons dans cette équation la valeur (2) de **L**. Il vient

$$\overline{\mathbf{U}} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathfrak{V}} + \frac{\partial \lambda}{\partial \mathfrak{V}} + \cos^2\lambda\, \overline{\mathbf{V}} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \varphi} + \sin\lambda \cos\lambda\, \overline{\mathbf{V}} \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \varphi} = 0$$

ou bien

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \mathfrak{V}} + \sin^2\lambda\, \overline{\mathbf{M}} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \varphi} - \sin\lambda \cos\lambda\, \overline{\mathbf{U}} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \varphi} + \mathcal{H} = 0, \tag{4}$$

$\mathcal{H}$ désignant la courbure moyenne de la surface.

En désignant par ρ_v le rayon de courbure des courbes C_v, par ω_v l'angle que leur normale principale forme avec la normale à la surface, par s_u l'arc de la courbe C_u, on peut écrire l'équation (4) comme suit :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial s_u} + \frac{\sin\lambda \sin\lambda(\lambda - \omega_v)}{\rho_v} + \mathcal{H} = 0. \tag{5}$$

On peut remarquer que cette équation ne contient que la dérivée de λ par rapport à une seule des variables indépendantes u et v qui définissent les courbes C_u et C_v. En outre, si l'on pose

$$\operatorname{tang}\lambda = \varphi,$$

l'équation (5) prend la forme d'une équation de Riccati, ce qui permet les conclusions habituelles concernant la constance du rapport anharmonique de quatre solutions et les facilités d'intégration qu'apporte la connaissance d'une ou de plusieurs solutions particulières.

L'équation (5) conduit au résultat suivant : pour déterminer une congruence de droites ayant pour surface moyenne la surface S, on peut choisir arbitrairement une famille de courbes C_v qui seront les trajectoires orthogonales de la congruence, puis faire varier arbitrairement le long d'une de ces courbes C_{v_1} l'inclinaison de la droite D. Sur les courbes C_u, trajectoires orthogonales de la famille C_v, l'angle λ se trouve alors complètement déterminé par l'équation (5).

Pour certaines surfaces particulières, on peut intégrer cette équation à l'aide d'un choix judicieux des trajectoires orthogonales C_v. Ainsi, sur une surface minima, on peut choisir comme trajectoires orthogonales l'une des familles de lignes asymptotiques $\mathcal{A}_v$. L'angle λ se trouve alors défini par l'équation

$$\operatorname{tang}\lambda = \sigma_v e^{\int \frac{ds_u}{\rho_v}},$$

σ_v étant une fonction qui reste constante sur chacune des courbes de la seconde famille de lignes asymptotiques $\mathcal{A}_u$. En particulier, si la surface S est un plan, cette formule est valable quelle que soit la famille de courbes C_v.

Au cas où S est une surface réglée, on peut choisir comme trajectoires orthogonales les génératrices rectilignes de la surface, et l'angle λ se trouve alors défini comme suit

$$\lambda = \sigma_v - \int \frac{ds_u}{r_u},$$

$\frac{1}{r_u}$ désignant la courbure normale des trajectoires orthogonales des génératrices. Dans le cas du plan ou de l'hélicoïde à plan directeur on trouve simplement

$$\lambda = \sigma_v$$

et λ reste constant le long de chacune des trajectoires orthogonales des génératrices rectilignes.

Si sur une surface quelconque on choisit comme trajectoires orthogonales des droites de la congruence une famille de lignes géodésiques, l'équation (5) prend la forme

$$\frac{\partial\lambda}{\partial s_u} + \frac{\cos^2\lambda}{r_v} + \frac{1}{r_u} = 0.$$

On pourra intégrer cette équation si le rapport des rayons de courbure r_u et r_v reste constant le long des courbes C_u, trajectoires orthogonales des géodésiques. Ce sera le cas si, sur une surface de révolution, on choisit les méridiens comme trajectoires orthogonales des droites de la congruence. On pourra ainsi exprimer λ en fonction de l'arc des parallèles. Il existe, en particulier, deux congruences, symétriques l'une de l'autre, pour lesquelles λ reste constant le long de chaque parallèle. On les obtient en posant

$$\cos^2\lambda = -\frac{r_v}{r_u}.$$

Si l'on désigne par β l'angle que les directions asymptotiques de la surface forment avec les parallèles, on trouve ainsi

$$\cos\lambda = \pm \operatorname{tang}\beta.$$

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Calcul des ponts circulaires, à une seule travée, comportant deux contreventements et des entretoisements transversaux sur leurs appuis seulement.* Note de M. **Bertrand de Fontviolant.**

Nous avons donné précédemment [1] la méthode de calcul des ponts circulaires, à une seule travée et à travées continues, comportant un seul contreventement et des entretoisements transversaux dans toute leur longueur. Or on peut, sans nuire à la stabilité de la construction, supprimer les entretoisements transversaux, sauf toutefois ceux sur appuis, à condition de munir le pont d'un second contreventement. La présente Note concerne les ponts de ce nouveau type; la répartition des efforts y est tout autre que dans les ponts du premier type.

Nous conservons ici les notations adoptées dans nos Communications antérieures.

Les forces élastiques, dans une section transversale quelconque du pont, sont réductibles, pour la poutre de rayon r', à un effort tranchant T' et à un couple de flexion M'; pour la poutre de rayon r'', à un effort tranchant T'' et à un couple de flexion M''; pour le contreventement supérieur, à un effort tranchant H; et, pour le contreventement inférieur, à un effort tranchant H'. L'ensemble de ces éléments de réduction formant un système équivalent aux forces extérieures appliquées sur la partie du pont située à gauche de la section considérée, on a

$$H' = -H, \qquad M = M' + M'', \tag{1}$$

M désignant le *moment de flexion du pont.*

Pour simplifier, nous introduisons l'inconnue auxiliaire S définie par la relation

$$Sr = M'r' + M''r'' \tag{2}$$

et que nous appelons *moment composé.* On a, par suite,

$$M' = \frac{r}{a}\left(S - M\frac{r''}{r}\right), \qquad M'' = \frac{r}{a}\left(M\frac{r'}{r} - S\right). \tag{3}$$

Les actions exercées par les barres de l'un ou l'autre des deux contreventements, sur l'une ou l'autre des deux poutres, sont décomposables, dans le plan du contreventement considéré, en une action tangentielle et une action

---

[1] *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 376 et 796.

normale au cercle d'intersection de ce plan avec la surface cylindrique de la poutre considérée. Pour pouvoir traiter analytiquement la question, nous remplaçons, par approximation, les barres du contreventement, lesquelles sont toujours nombreuses, par une infinité de barres infiniment voisines, de sorte que les actions suscitées deviennent des actions continues.

Soient, rapportées, en chaque point, à l'unité de longueur de la ligne médiane du pont :

p, une charge continue, constante ou variable, distribuée sur le pont suivant une ligne quelconque, dont les points sont situés à une distance ρ, constante ou variable, du centre de la *ligne médiane du pont;*

t' et t'', les actions tangentielles exercées par le contreventement supérieur, respectivement sur la poutre de rayon r' et sur la poutre de rayon r'', actions comptées positivement dans le sens de droite à gauche;

u' et u'', les actions normales exercées par ce même contreventement, respectivement sur les deux mêmes poutres, actions comptées positivement dans le sens centripète;

t'_1, t''_1, u'_1, u''_1, les actions similaires exercées par le contreventement inférieur, sur les deux poutres.

Nous formons les relations exprimant l'équilibre : 1° d'une tranche de chacun des deux contreventements, comprise entre deux sections transversales quelconques du pont, d'abscisses angulaires ω et $\omega + d\omega$; 2° d'une tranche de chacune de ces deux poutres, comprise entre ces deux sections. De ces relations, et de celles (1) et (2), nous déduisons, par des éliminations et des différentiations appropriées, les équations suivantes :

$$(4)\qquad \begin{cases} t' = -t'_1 = -\dfrac{r''}{ar}\mathrm{H}, & t'' = -t''_1 = \dfrac{r'}{ar}\mathrm{H}, \\ u' = -u'_1 = \dfrac{\mathrm{M}'}{br}, & u'' = -u''_1 = -\dfrac{\mathrm{M}''}{br}; \end{cases}$$

$$(5)\qquad \frac{d\mathrm{H}}{d\omega} = \frac{\mathrm{M}}{b},$$

$$(6)\qquad \frac{d\mathrm{M}'}{d\omega} = \mathrm{T}'r' - \mathrm{H}\frac{b}{a}r'', \qquad \frac{d\mathrm{M}''}{d\omega} = \mathrm{T}''r'' + \mathrm{H}\frac{b}{a}r',$$

$$(7)\qquad \frac{d^2\mathrm{M}}{d\omega^2} + \mathrm{M} = -pr\rho,$$

$$(8)\qquad \frac{d^2\mathrm{S}}{d\omega^2} = -p\left(\frac{2\rho}{r} - \frac{r'r''}{r^2}\right).$$

L'équation (8) conduit à la proposition suivante :

THÉORÈME I. — *Quelles que soient les charges appliquées sur un pont circu-*

laire, de portée curviligne l, comportant deux contreventements et des entretoisements transversaux sur ses appuis seulement, quelles que soient les distances ρ de ces charges au centre de la ligne médiane du pont, le moment composé S, *en une section transversale quelconque, d'abscisse curviligne s, est égal au moment de flexion produit dans la section, d'abscisse* s_1 *d'une poutre droite, de portée l, posée sur deux appuis simples, par les mêmes charges affectées chacune du coefficient* $\frac{2\rho}{r} - \frac{r' r''}{r^2}$, *et appliquées de façon que leurs abscisses sur cette poutre soient égales à leurs abscisses curvilignes sur le pont.*

L'équation (7) a déjà été trouvée dans le cas des ponts comportant un seul contreventement et des entretoisements transversaux dans toute leur longueur; au lieu de l'intégrer, il est plus simple, ainsi qu'il a été indiqué précédemment, de calculer le moment de flexion du pont M, par application directe de sa définition.

Les équations (5) et (6) laissent indéterminés les efforts tranchants dans les contreventements et dans les poutres. Cette indétermination se lève en exprimant, au moyen de l'équation générale de l'élasticité, que, dans sa déformation élastique, le pont est astreint à rester en contact avec ses quatre appuis, ce qui conduit à la nouvelle relation très simple

$$\int_0^\gamma \mathrm{H}\, d\omega = 0, \tag{9}$$

laquelle, avec les relations (5) et (6), permet d'établir la propriété remarquable que voici :

Théorème II. — *Dans les poutres d'un pont circulaire comportant deux contreventements et des entretoisements transversaux sur ses appuis seulement, quelle que soit la distribution des charges, les efforts tranchants* T′ *et* T″ *dans les deux poutres ont les mêmes valeurs que si ce pont était droit.*

Enfin, des relations (1) et (6) on tire

$$\mathrm{H} = -\mathrm{H}' = \frac{1}{b}\left[\frac{d\mathrm{M}}{d\omega} - (\mathrm{T}' r' + \mathrm{T}'' r'')\right]. \tag{10}$$

En résumé, pour calculer un pont circulaire du type considéré ici, on déterminera :

1° M, par application directe de sa définition; $\frac{d\mathrm{M}}{d\omega}$ s'ensuivra;
2° S, par application du théorème I;
3° M′ et M″, par les formules (3);
4° T′ et T″, par application du théorème II;
5° H′ et H″, par la formule (10);
6° t', t'', u', u'', t'_1, t''_1, u'_1, u''_1, par les formules (4).

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le deuxième trimestre de* 1920 (¹). Note de M. J. GUILLAUME, transmise par M. B. Baillaud.

Il y a eu 81 jours d'observation dans ce trimestre et les principaux faits qu'on en déduit se résument ainsi :

Taches. — Le nombre des groupes de taches est resté sensiblement le même (49 au lieu de 50) (²), mais l'aire totale a diminué d'environ les trois cinquièmes, avec 2083 millionièmes au lieu de 5303.

La comparaison de leur répartition de part et d'autre de l'équateur accuse une diminution de 11 groupes au Sud (17 au lieu de 28), et une augmentation de 10 groupes au Nord (32 au lieu de 22).

Une tache à —7° de latitude, dont le passage au méridien central a eu lieu le 17,1 avril, a pu se voir à l'*œil nu*. Par contre, les premiers jours *sans tache* de la période actuelle de déclin de ces phénomènes se sont présentés également au mois d'avril : les 9 et 24. Le 16 mai, il n'y avait qu'une très petite tache sur le disque du Soleil. Antérieurement, le dernier jour où le Soleil s'est montré immaculé remonte au 27 août 1916.

Enfin, la latitude moyenne de l'ensemble des taches a peu varié : on a, en effet, —10°,0 au lieu de —10°,9 et +10°,7 au lieu de +10°,3.

Régions d'activité. — On a noté un nombre de groupes de facules plus élevé de moitié, environ, que dans le trimestre précédent, avec 152 au lieu de 109, mais la surface totale de leur ensemble n'a pas été notablement supérieure, étant de 125,4 millièmes au lieu de 122,5.

L'examen de leur répartition montre une augmentation insolite de petits groupes (15) au dessus de — 40° de latitude, et, au total, on a 83 groupes au lieu de 56 au sud de l'équateur; au nord on a enregistré un seul groupe au-dessus de + 40°, et, au total, 69 groupes au lieu de 53.

TABLEAU I. — *Taches.*

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes. S.	Latitudes moyennes. N.	Surfaces moyennes réduites.
		Avril 1920. — 0,00.			
29-30	2	4,5		+9	7
1-8	6	5,2		+11	4
1-5	3	6,3	—14		3
6-8	3	9,7		+4	3
7-12	2	11,7		+0	6
10-23	12	17,1	—7		486
		Avril (suite). — 0,00.			
13-23	7	18,9	—5		30
23-25	2	25,5		+13	2
29-1	3	27,5		+5	8
27-1	5	30,2		+14	16
	27 j.		—8°,7	+8°,0	

(¹) Mlle Gauthier a continué avec zèle sa participation aux observations.

(²) Voir *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 496.

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes S.	Latitudes moyennes N.	Surfaces moyennes réduites.
		Mai. — 0,00.			
25- 7	13	1,5		+10	75
1- 3	3	3,7	−16		3
2- 6	4	3,7		+11	5
2- 4	3	5,7		+14	8
10	1	6,5		+ 7	3
2-11	10	8,5	− 5		25
13-15	3	9,2		+14	43
3-14	12	9,5	− 8		100
10-11	2	10,2	−17		5
8-15	8	13,9	− 5		19
15	1	14,6	−13		4
9-17	9	15,4		+18	21
15	1	17,2		+15	7
22-23	2	22,1		+ 9	6
17-24	6	23,0		+22	19
26-28	3	23,8		+ 4	21
28-31	4	25,8	−13		33
27- 1	5	26,6		+ 5	37
20- 2	12	27,9		+ 8	212
25-27	3	28,3	− 9		7
3- 4	2	31,7		+ 9	4
27- 6	7	31,8		+15	31
		Mai (suite).			
4	1	31,8		+ 4	2
	25 j.		−10°,8	+11°,0	
		Juin. — 0,00.			
30-11	13	4,9		+15	294
2- 5	4	6,9	− 5		8
4- 6	3	10,0	−12		6
7-18	12	11,8		+14	180
8- 9	2	12,3		+22	6
11-17	7	12,9		+18	29
9-19	5	14,8		+10	6
12	1	17,2		+10	13
20-21	2	19,1		+ 8	4
15-25	11	20,9	−10		45
17-27	11	23,3	− 8		68
21	1	23,4		+ 5	2
23-28	6	24,2	−20		34
21- 2	11	27,5		+14	121
27	1	28,1		+ 6	6
23	1	28,5	− 3		6
	29 j.		−9°,7	+12°,2	

TABLEAU II. — *Distribution des taches en latitude.*

1920.	Sud. 90°.	40°.	30°.	20°.	10°. 0°.	Somme.	Nord. Somme.	0°.	10°.	20°.	30°.	40°. 90°.	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Avril	»	»	»	1	2	3	7	4	3	»	»	»	10	565
Mai.........	»	»	»	4	4	8	15	8	6	1	»	»	23	690
Juin........	»	»	»	2	4	6	10	5	4	1	»	»	16	828
Totaux ...	»	»	»	7	10	17	32	17	13	2	»	»	49	2083

TABLEAU III. — *Distribution des facules en latitude.*

1920.	Sud. 90°.	40°.	30°.	20°.	10°. 0°.	Somme.	Nord. Somme.	0°.	10°.	20°.	30°.	40°. 90°.	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Avril	2	»	6	11	7	26	20	8	9	2	1	»	46	39,2
Mai.........	8	»	3	10	10	31	24	12	8	4	»	»	55	42,7
Juin........	5	1	3	6	11	26	25	7	12	5	»	1	51	43,5
Totaux....	15	1	12	27	28	83	69	27	29	11	1	1	152	125,4

ASTRONOMIE. — *Sur une relation entre l'éclairement de la Lune éclipsée et l'activité solaire.* Note [1] de M. A. Danjon, présentée par M. Baillaud.

Dès l'antiquité, on a remarqué que la Lune restait faiblement visible dans son passage à travers l'ombre géométrique de la Terre. On sait, depuis Képler, que la lumière qui l'éclaire alors s'est réfractée dans l'atmosphère terrestre.

Je me propose de montrer dans la présente Note l'existence d'une relation entre la luminosité de la Lune éclipsée et la phase de l'activité solaire au moment de l'éclipse. Cette relation s'énonce ainsi :

1° *Dans les deux années qui suivent un minimum d'activité solaire, l'ombre de la Terre est très sombre, grise ou peu colorée;*

2° *Ensuite, à mesure que l'on s'éloigne du minimum, la Lune reste, au cours des éclipses, de plus en plus éclairée, et sa coloration est de plus en plus rouge. Dans les trois ou quatre années qui précèdent le minimum suivant, la Lune éclipsée se montre très fortement éclairée, en rouge cuivre ou orange.*

Le passage par un maximum d'activité solaire n'est signalé par aucune particularité. Au contraire, le passage par un minimum est signalé, dans la suite des éclipses de Lune, par une diminution considérable et brusque de luminosité, ayant le caractère d'une discontinuité.

Pour établir cette loi, j'ai dû, en l'absence de toute mesure photométrique, établir une échelle arbitraire de luminosité, chaque éclipse recevant un coefficient d'éclat relatif, d'après la description laissée par les observateurs. Je n'insiste pas ici sur les difficultés, parfois insurmontables, rencontrées dans l'interprétation des textes ; après une étude critique approfondie, j'ai formé un catalogue d'environ 150 éclipses dont la description physique précise a été conservée, et dont les plus anciennes remontent à Tycho Brahé.

Voici la signification des coefficients d'éclat, allant de 0 à 4, et constituant l'échelle de luminosité :

0. — Éclipse très sombre. Lune à peu près invisible, surtout au milieu de la totalité.

1. — Éclipse sombre, grise ou brunâtre; détails lunaires difficiles à discerner.

2. — Éclipse rouge sombre ou roussâtre, avec, le plus souvent, une tache très sombre au centre de l'ombre; zone extérieure assez claire.

3. — Éclipse rouge brique, ombre souvent bordée d'une zone grise ou jaune assez claire.

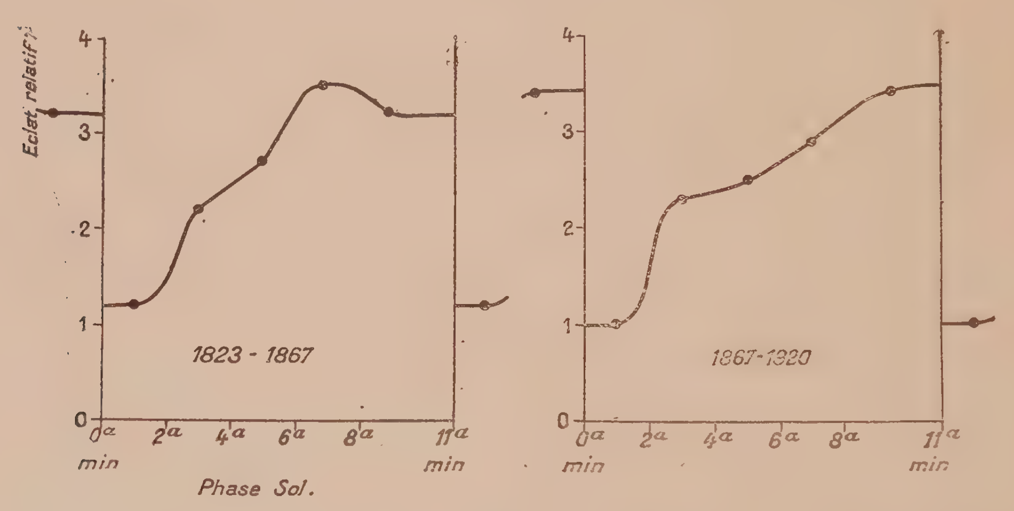
4. — Éclipse rouge cuivre ou orange, très claire; zone extérieure très lumineuse, bleuâtre.

En portant en abscisse la date de chaque éclipse, en ordonnée son coeffi-

---

[1] Séance du 29 novembre 1920.

cient d'éclat, on obtient en joignant les points une courbe *en dents de scie*, mettant en évidence de la manière la plus frappante la relation énoncée plus haut. La courbe s'élève d'un minimum solaire au suivant, *avec une chute brusque à chaque minimum*. Faute de place, je ne donne ici que les résultats moyens correspondant à deux intervalles : le premier comprend 4 périodes solaires, de 1823 à 1867; le second s'étend sur plus de 4 périodes, de 1867 à 1920. Les minima solaires antérieurs à 1823 ne sont pas connus avec assez de certitude pour qu'on puisse les utiliser dans l'établissement d'une loi. Mais, bien entendu, la même périodicité undécennale se retrouve pour les éclipses anciennes, qui feront l'objet d'une Communication ultérieure.



Courbes moyennes de luminosité des éclipses de Lune en fonction de la phase d'activité solaire. Intervalle 1823-1867, intervalle 1867-1920.

Le Tableau ci-dessous donne l'*éclat moyen* des éclipses dont la phase solaire, comptée à partir des minima, est comprise entre les limites inscrites dans la première ligne. La ligne *n* donne le nombre des éclipses entrant dans chaque moyenne. On remarquera l'identité d'allure des courbes relatives aux deux intervalles, *ce qui écarte toute idée d'une rencontre fortuite*.

		Phase solaire :				
		0-2 ans.	2-4 ans.	4-6 ans.	6-8 ans.	8-11 ans.
1823 à 1867.	Éclat moyen.....	1,2	2,2	2,7	3,5	3,2
	n..............	5	5	6	4	11
1867 à 1920.	Éclat moyen.....	1,0	2,3	2,5	2,9	3,4
	n..............	8	9	6	4	12
	Moyenne générale....	1,1	2,2	2,6	3,2	3,3

Le nombre total des éclipses utilisées est de 70. Trois éclipses ont été exceptées des moyennes, celles des 4 octobre 1884, 30 mars et 24 septembre 1884, d'éclats relatifs 0 ou 1. D'après la phase solaire correspondante, ces éclipses auraient dû être claires. Or, elles ont été sombres, et leur caractère anormal est encore accusé par ce fait qu'elles ont été précédées, dans la même période solaire, d'éclipses notablement plus lumineuses. Cette opacité singulière du cône d'ombre avait été remarquée à l'époque, et rapprochée des lueurs crépusculaires *consécutives à l'éruption du Krakatoa*. L'importance de cette remarque apparaîtra lorsque j'aborderai l'interprétation de la loi de luminosité que j'énonce dans la présente Communication.

PHYSIQUE. — *Manomètre à mercure inversable à oscillations amorties.* Note [1] de M. Pierre Menard.

Le manomètre à mercure que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie a les deux avantages d'être à la fois inversable et à oscillations amorties.

Le dessin ci-après fera comprendre aisément la disposition de l'appareil.

Un tube en verre T recourbé est surmonté, à chacune de ses extrémités, par une ampoule réservoir A et A'. L'ampoule A forme cuvette et contient le mercure sur la nappe duquel s'exercera la pression, l'ascension du mercure se faisant dans la branche ascendante du tube T.

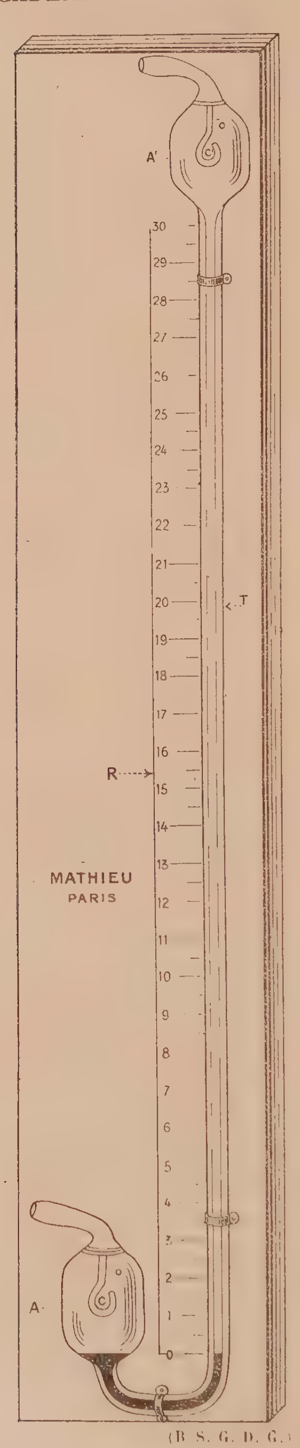
Chaque ampoule A et A' est traversée à son sommet par un ajutage ou tube de verre C faisant communiquer chaque réservoir avec l'air libre. Le tube de verre C pénètre jusqu'au milieu de l'ampoule en se recourbant sur lui-même sous forme de crochet se terminant par un orifice rétréci O. On conçoit que par ce dispositif le mercure ne puisse s'échapper de l'appareil. Lorsque le tube T est renversé, le mercure va se loger dans le fond des réservoirs A ou A', lorsqu'il est incliné, le mercure reste dans les bas-côtés; dans aucun cas, le mercure ne peut affleurer l'orifice O, qui communique avec l'extérieur.

Le dispositif d'ajutage en verre avec orifice rétréci évite les à-coups de pression et joue le rôle d'amortisseur, le mercure ne s'élevant ainsi dans la branche T que lentement et progressivement, les oscillations de la colonne de mercure se trouvent presque supprimées.

Ce manomètre peut être utilisé pour mesurer toutes les pressions basses. Le mercure, dans certains cas, peut être remplacé avec avantage par un liquide moins dense (eau, alcool, ...).

---

[1] Séance du 22 novembre 1920.


A'
30
29
28
27
26
25
24
23
22
21
20
T
19
18
17
16
R
15
14
13
MATHIEU
PARIS
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
A
0
(B. S. G. D. G.)

MÉTROLOGIE. — *Méthode interférentielle pour la détermination des étalons en quartz.* Note de M. **Albert Pérard**, présentée par M. J. Violle.

Un premier contrôle de la fixité de l'Unité métrique ayant été obtenu par la mesure du rapport des longueurs d'onde fondamentales à cette unité, le Comité international des Poids et Mesures a voulu se prémunir encore contre les possibilités d'une variation ultérieure de ce rapport, et, pour cela, constituer un troisième terme de comparaison par l'établissement et la détermination d'étalons en quartz cristallisé, substance offrant toute garantie de stabilité et d'inaltérabilité.

Ces étalons, construits par M. Jobin en 1909, sont constitués par des prismes, à section carrée, de 25^{mm} de côté, taillés dans le quartz parallèlement à l'axe cristallographique, et terminés par des faces polies, planes et parallèles.

La méthode de mesure à employer devait éviter toute argenture des faces de l'étalon, comme étant de nature à porter atteinte à l'intégrité de ces surfaces. Dans une première méthode, déjà mise en œuvre, j'ai utilisé l'appareil Michelson légèrement modifié. Le miroir semi-argenté S (*fig.* 1)

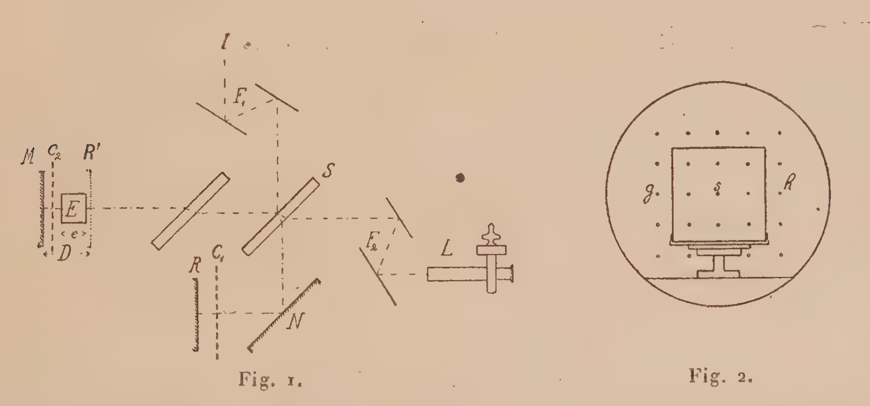


Fig. 1. Fig. 2.

subdivise le faisceau incident I en deux parties dont l'une, réfléchie, va frapper le miroir M et au retour traverse partiellement S, tandis que l'autre, transmise, va tomber sur le miroir R (plan de référence) après réflexion accessoire sur N, et au retour se réfléchit partiellement sur S. En se rejoignant dans la lunette d'observation L, les deux parties du faisceau interfèrent; et, pour se rendre compte des phénomènes qui prennent naissance, il est commode de considérer les positions relatives du miroir M et de l'image R' du miroir R par rapport à la glace semi-argentée S.

L'étalon E est placé devant le miroir M sur un support spécial, de façon à couvrir la région centrale de ce miroir, et réglé au parallélisme avec lui; M et R' sont également réglés au parallélisme. Le miroir R et l'étalon sont munis de points de repère qui se correspondent (*fig.* 2). Un mécanisme de déplacement du faisceau lumineux à grande amplitude F_1F_2, constitué par deux systèmes de petits miroirs parallèles, permet de diriger le faisceau et, en même temps, la visée de la lunette, soit sur le bord des miroirs en dehors de l'étalon, aux points de repère g, h, par exemple (*fig.* 2), soit dans la région centrale des miroirs en un point choisi (s, par exemple, milieu de gh) de l'étalon à étudier, de sorte que le faisceau réfléchi par M traverse deux fois le quartz. Dans le premier cas, les ordres d'interférence P_g et P_h des deux parties du faisceau, pour les rayons normaux aux surfaces, sont tels que

$$(1)\qquad P_s\lambda_a = 2D \qquad \left(\text{en posant } P_s = \frac{1}{2}P_g + \frac{1}{2}P_h\right) \text{ [1]},$$

où λ_a est la longueur d'onde de la radiation employée dans les conditions atmosphériques de l'observation, et D la distance de l'image R' à M, au point s. Dans le second cas, l'ordre d'interférence sera P'_s tel que

$$(2)\qquad P'_s\lambda_a = 2(D - e) + 2n'e,$$

n' étant l'indice relatif du quartz par rapport à l'air ambiant et e l'épaisseur cherchée de l'étalon.

Dans une deuxième expérience encadrant la première, des écrans c_1 et c_2 sont interposés l'un devant le miroir R, l'autre entre le miroir M et l'étalon E. En l'absence de toute surface argentée, les interférences se produisent seulement entre les deux faces parallèles du quartz, et l'ordre d'interférence au point s est P''_s, tel que

$$(3)\qquad P''_s\lambda_a = 2n'e.$$

Si l'on peut déterminer les ordres P, P', P'', on a trois équations à trois inconnues D, n', e. En réalité, on observe dans la lunette micrométrique L les anneaux à l'infini dont le diamètre angulaire $2i$ permet seulement de calculer les excédents fractionnaires au centre r, r' et r'' des P, P' et P''

---

[1] En fait, comme la planitude des surfaces de l'appareil Michelson n'est pas irréprochable, j'ai déterminé la correction ε en s, telle que $P_s = \frac{1}{2}P_h + \frac{1}{2}P_g + \varepsilon$, par des expériences préalables exécutées sans interposition de l'étalon à étudier.

(K partie entière, r partie décimale $P = K + r$) par les formules

$$r = i^2 \frac{D}{\lambda}, \qquad r' = \frac{i'^2}{\lambda}\left[D - e\left(1 - \frac{1}{n'}\right)\right], \qquad r'' = i''^2 \frac{e}{n'\lambda},$$

où des valeurs grossièrement approchées des quantités D, n', e suffisent.

La méthode des coïncidences, appliquée à l'expérience (1), permet de retrouver, par l'observation de plusieurs radiations différentes, les entiers K, connaissant les excédents r; mais les rapports des indices de ces radiations n'étaient tout d'abord pas assez exactement connus pour appliquer le même procédé aux expériences (2) et (3); pour les premières mesures exécutées sur un quartz de 10^{mm} j'ai dû, tout d'abord, passer outre à la détermination de n', et appliquer la méthode des coïncidences à la différence

$$P' - P'' = 2\frac{D - e}{\lambda_a},$$

par l'emploi des différences $r' - r''$ des excédents fractionnaires d'une même radiation. Toutefois, la mesure ultérieure d'une pièce plus mince (2^{mm}) a suffi comme intermédiaire pour le calcul, en deux approximations, des longueurs d'onde dans le quartz, c'est-à-dire des indices.

Actuellement, deux étalons ont été chacun l'objet de plusieurs déterminations; la concordance des résultats obtenus est de l'ordre du centième de micron. D'autre part, les valeurs trouvées sur l'indice absolu du quartz, ramenées à la température moyenne des expériences, ont été les suivantes pour les diverses radiations :

Longueur d'onde λ.	Indice moyen (rayon ordinaire). Etalon de 2^{mm} à $11°,96$.	Etalon de 10^{mm} à $16°,26$.
mμ		
435,8341	1,55469	1,554599
546,0740	1,54716	1,547084
576,9596	1,54578	1,545692
579,0657	1,54570	1,545605
585,2488	1,54544	1,545354
588,1895		1,545236
594,4834	1,54508	1,544990
609,6163	1,54452	
643,84696	1,54336	

PHYSIQUE. — *Sur les larges régions continues d'absorption de la lumière.* Note de M. G. Ribaud, présentée par M. J. Violle.

Nous avons montré ([1]) que les gaz possèdent deux catégories d'absorption (raies fines et larges régions continues) n'ayant aucun caractère commun. Dans le cas des raies fines, la théorie cinétique de l'absorption semble en tous points applicable. En revanche, pour les régions continues d'absorption, il s'agit d'un phénomène moléculaire sur lequel les molécules voisines influent très peu et dont le mécanisme doit être recherché au sein de la molécule absorbante. Ces larges régions continues ne se différencient en rien de celles que l'on rencontre dans les liquides et les solides.

La théorie électromagnétique classique fournit des indications sur la forme de ces courbes d'absorption; mais aucune théorie, même approchée, n'a été donnée jusqu'ici précisant l'origine de cette absorption. Les seules lois expérimentales connues sont les suivantes.

Si l'on considère les différentes bandes d'absorption d'un même corps, les fréquences de maximums de ces bandes semblent être des multiples entiers d'une même fréquence infra-rouge ([2]).

En outre, les trois états physiques (vapeur, liquide, solide) d'un même corps possèdent, en général, une bande d'absorption dont le maximum est situé dans la même région du spectre; ce maximum est d'autant plus déplacé vers les grandes longueurs d'onde que le corps est plus dense. Dans le cas des solutions d'un même corps, la loi énoncée par Kundt (le déplacement vers les grandes longueurs d'onde est d'autant plus grand que l'indice du solvant est plus grand) a été reconnue inexacte. Étant donnée l'ignorance à peu près complète dans laquelle nous nous trouvons au sujet de ces larges régions continues d'absorption, il nous a paru intéressant de rechercher les lois expérimentales fixant leur position et leur largeur.

Changements de position d'une bande d'absorption. — Dans un précédent travail ([3]) nous avons montré que les différences dans la position des diverses bandes données par un même corps sous différents états physiques pouvaient s'expliquer en faisant intervenir la polarisation diélectrique des molécules avoisinant la molécule absorbante. Le calcul amène à conclure

---

([1]) G. Ribaud, *Annales de Physique*; t. 12, 1919, p. 109.

([2]) Voir sur ce sujet V. Henri, *Études de Photochimie*. Gauthier-Villars, 1919.

([3]) *Loc. cit.*, p. 121.

que le déplacement doit être d'autant plus grand que l'indice d'absorption maximum est plus grand. J'ai fait depuis un très grand nombre de vérifications en parfait accord qualitatif avec la règle ci-dessus [1].

Cette règle est même applicable aux courbes d'absorption d'un même groupement chimique dans divers composés [2], en sorte que l'on est en droit d'énoncer la loi générale suivante :

Pour un même corps dans divers états physiques ou pour un même groupement chimique au sein de divers composés, le maximum de la région continue d'absorption est d'autant plus déplacé vers les grandes longueurs d'onde que l'indice d'absorption maximum X_m *est plus grand.*

Relation entre l'amortissement dans une bande d'absorption et la position de cette bande dans le spectre. — Aucune théorie ne fournit actuellement d'indications sur l'origine de l'amortissement dans les larges bandes d'absorption. Nous avons déjà insisté sur le fait que, pour un même corps, l'amortissement est indépendant du degré de rapprochement de ses molécules, le même pour le gaz, le solide, le liquide ou les solutions dans divers solvants. Le rapprochement entre les mesures effectuées sur des corps différents amène à une généralisation de ce fait qui nous semble d'une grande importance et que tout essai de théorie devra expliquer.

A une température donnée, l'amortissement dans une bande d'absorption ne dépend que de la position de cette bande dans le spectre [3]. Autrement dit, si deux corps ont une bande d'absorption dans la même région du

---

(1) La vérification est particulièrement nette pour les solutions d'iode dans l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, solutions pour lesquelles la loi de Kundt n'est pas valable.

(2) On trouvera en particulier de très nombreuses données quantitatives permettant cette vérification dans le livre de Victor Henri (*loc. cit.*).

(3) Cette loi est, on le voit facilement, en complet désaccord avec la loi théorique donnée par Victor Henri (*loc. cit.*, p. 39) : l'amortissement est inversement proportionnel à la valeur du coefficient d'absorption maximum. Il est facile de se rendre compte sur les courbes tracées par l'auteur (p. 43) que, pour des bandes dans lesquelles le coefficient d'absorption maximum ε_μ varie du simple au double, le coefficient d'amortissement ou, ce qui revient au même, la largeur de la bande comptée aux points d'ordonnée $\frac{\varepsilon_\mu}{2}$ reste très sensiblement la même. Le calcul indiqué par l'auteur (p. 37) suppose p_0 (nombre de vibrateurs par molécule) égal à 1. On sait que ce nombre, très rarement égal à 1, diffère d'un corps à l'autre, diffère également pour un même corps pris dans des conditions physiques non identiques (solutions violettes d'iode dans divers solvants).

spectre, les amortissements ou, ce qui revient au même, les largeurs de leurs bandes, sont les mêmes.

J'ai trouvé dans la région $255^{m\mu}$-$280^{m\mu}$ six bandes pour lesquelles des mesures quantitatives ont été faites, appartenant à des corps aussi différents que possible au point de vue chimique (ozone... méthylisobutylcétone). Pour toutes ces bandes, les largeurs trouvées sont les mêmes ($40^{m\mu}$ à $44^{m\mu}$). Dans la région $500^{m\mu}$, cinq bandes ont été étudiées fournissant des largeurs qui varient entre $75^{m\mu}$ et $80^{m\mu}$. Un très grand nombre de corps organiques possèdent une bande d'absorption dont le maximum est compris entre $3^{\mu},2$ et $3^{\mu},5$. Treize de ces bandes, pour lesquelles il existe des mesures quantitatives, ont fourni des largeurs comprises entre $680^{m\mu}$ et $760^{m\mu}$. La vérification est tout à fait satisfaisante si l'on tient compte de l'incertitude assez notable que comporte le calcul de cette largeur à partir des courbes expérimentales d'absorption.

La largeur δ d'une bande d'absorption, uniquement fonction de sa position dans le spectre, croît de façon continue lorsqu'on passe de l'ultraviolet à l'infra-rouge, à peu près proportionnellement à la longueur d'onde du maximum :

Pour $\lambda_m = 270^{m\mu}$, $\delta = 42^{m\mu}$,

$$\frac{\lambda_m}{\delta} = 6,4;$$

Pour $\lambda_m = 500^{m\mu}$, $\delta = 77^{m\mu}$,

$$\frac{\lambda_m}{\delta} = 6,5;$$

Pour $\lambda_m = 3300^{m\mu}$, $\delta = 720^{m\mu}$,

$$\frac{\lambda_m}{\delta} = 4,9.$$

Il est, en outre, intéressant de faire remarquer que, pour toutes les bandes ultraviolettes et visibles étudiées, *les largeurs observées fournissent un coefficient d'amortissement r* (défini par la relation

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + mr\frac{dx}{dt} + m\omega_m^2 x = he\Big)$$

très sensiblement égal à la fréquence ν.

ÉLECTRO-OPTIQUE. — *Sur l'absorption des rayons de Röntgen par la matière.* Note de M. **Louis de Broglie**, présentée par M. Deslandres.

On sait que, pour les rayons X, le coefficient d'absorption atomique de fluorescence suit une loi de la forme $K\lambda^3 N^4$ où λ est la longueur d'onde et N le nombre atomique. Si l'on construit pour un corps donné la courbe qui représente le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, on voit qu'il existe des longueurs d'onde critiques pour lesquelles l'absorption subit de brusques discontinuités et entre lesquelles la loi en λ^3 s'applique. Chaque discontinuité est caractérisée par un saut d'absorption égal au rapport des coefficients d'absorption immédiatement avant et immédiatement après la discontinuité.

On a démontré expérimentalement qu'un corps plongé dans un rayonnement de fréquence supérieure à une de ses fréquences critiques émet la série spectrale correspondante. On peut exprimer ce fait sous forme mathématique en disant que l'atome a, sous l'influence du rayonnement, une certaine probabilité de passer de l'état normal à l'état excité qui le met à même d'émettre la série spectrale. Suivant un mode de raisonnement indiqué par Einstein ([1]), on peut déterminer cette probabilité en exprimant l'égalité des échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement dans l'équilibre thermodynamique. En supposant que le retour spontané de l'atome de l'état excité à l'état normal a une probabilité proportionnelle à la différence d'énergie de ces deux états, j'ai pu déduire pour le coefficient d'absorption la formule

$$\mu_{at} = \text{const.}\,\lambda^3 \Sigma_p E_p^2,$$

où E_p désigne la différence des énergies de l'atome dans l'état normal et dans l'état excité. La somme est étendue à toutes les discontinuités de longueurs d'onde inférieures à λ. Lorsqu'on traverse une des longueurs d'onde critiques, le nombre des termes de cette somme varie d'une unité, ce qui traduit analytiquement le fait de la discontinuité. La formule obtenue permet de calculer les sauts d'absorption; par exemple, pour la discontinuité K, on aura

$$d_K = \frac{E_K^2 + l E_L^2 + m E_M^2 + \ldots}{l E_L^2 + m E_M^2 + \ldots},$$

où l, m, ... sont les nombres d'anneaux L, M, ...

([1]) *Ph. Zeit.*, t. 18, 1917, p. 121.

Si l'on emprunte les valeurs des E_p à la théorie de l'atome de Bohr, on obtient ainsi des valeurs en bon accord avec l'expérience. Pour le platine, par exemple, on trouve :

	Saut K.	Saut L_3.	Saut L_2.	Saut L_1.
Observé..........................	5,8	1,4	1,8	2,85
Calculé..........................	6,1	1,4	1,7	3,0

L'expérience montre que le saut d'absorption K est une fonction légèrement décroissante du nombre atomique, ce qui indique que la loi en N^4 n'est pas tout à fait rigoureuse. Notre théorie rend compte aussi de l'écart par rapport à la loi en N^4 et permet de prévoir, au moins dans les grandes lignes, la variation du saut K.

Kossel a montré ([1]), en s'appuyant sur le modèle d'atome de Bohr, que les phénomènes d'absorption sélective, s'ils existent, ne doivent se produire dans chaque série de raies que dans un domaine de fréquence extrêmement étroit contigu à la bande d'absorption correspondante, et Fricke ([2]) a observé, en effet, une structure fine dans cette région. En raisonnant toujours sur l'équilibre thermodynamique, j'ai montré que le principe de Carnot exige l'existence de bandes et de lignes d'absorption occupant la même position spectrale que les bandes et lignes d'émission et inversement (loi de Kirchhoff). J'ai pu ensuite démontrer que le coefficient d'absorption sélective d'une raie de fréquence ν est donné par la formule

$$\text{const.}\, \nu^{-3} e^{-\frac{h}{kT}(\nu_D - \nu)},$$

où h et k sont les constantes classiques, T la température et ν_D la fréquence de la tête de bande d'absorption.

En tenant compte des ordres de grandeur, on voit alors que ν doit être très voisin de ν_D pour que la valeur de l'exponentielle ne soit pas très petite. La formule obtenue indique pour le domaine où doivent se produire les cannelures une étendue qui, exprimée en longueurs d'onde, est proportionnelle à la température et en raison inverse du carré du nombre atomique. En employant des écrans de faible poids atomique, portés à une température élevée, cette étendue semble devoir être de l'ordre de 10^{-11} cm. Dans ces conditions, la mise en évidence de ces phénomènes par l'expérience apparaît comme possible.

Comme je l'ai dit plus haut, l'existence de ces cannelures d'absorption

(1) *Z. für Physik*, t. 1, 1920, p. 119.
(2) *Ph. Rev.*, t. 16, 1920, p. 202.

est liée à l'existence d'une bande d'émission qui est le renversement de celle d'absorption. Des phénomènes de ce genre ont été signalés pour le tungstène; il serait intéressant de voir si le fait est général et si les raisonnements que je viens d'indiquer permettent la prévision exacte des phénomènes de fluorescence X.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur une méthode générale d'intégration électrique continue.* Note de M. **F. Brocq**, présentée par M. Paul Janet.

Supposons une fonction $y = f(x)$ et prenons-en la dérivée $\frac{dy}{dx} = f'(x)$.

Cela fait, portons sur des coordonnées rectangulaires les valeurs de $\frac{dy}{dx}$ pour des valeurs successives de x; nous obtiendrons une courbe que nous reporterons avec son axe des x et ses ordonnées extrêmes sur une feuille isolante mince et rigide; nous découperons cette courbe entre deux ordonnées correspondant à x_0 et x_1 et nous y enroulerons, parallèlement à l'axe des y, un fil fin isolé, de résistance convenable, qui sera dénudé suivant l'axe des x.

La longueur du fil enroulé et, par suite, sa résistance sont proportionnelles à la surface qu'il recouvre, c'est-à-dire à la surface comprise entre les ordonnées y_0 et y_1, la courbe et l'axe des x; elle représente donc

$$\int_{x_2}^{x_1} f'(x)\,dx.$$

Pour avoir d'une façon continue la valeur de cette intégrale pour x variant entre x_0 et x_1, il suffira de faire passer dans l'enroulement un courant constant, et de mesurer, au voltmètre, la différence de potentiel entre l'origine de l'enroulement et le frotteur mobile qui fait intervenir les valeurs de x.

Le voltmètre indiquera toujours

$$\int_{x_0}^{x} f'(x)\,dx.$$

Si la fonction connue était la fonction dérivée de celle qui représente le phénomène qu'on veut utiliser, il suffirait de lui appliquer directement la méthode.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le sous-iodure de tellure* TeI^2. *Contribution à l'étude du système iode-tellure.* Note de M. **A. Damiens**, présentée par M. H. Le Chatelier.

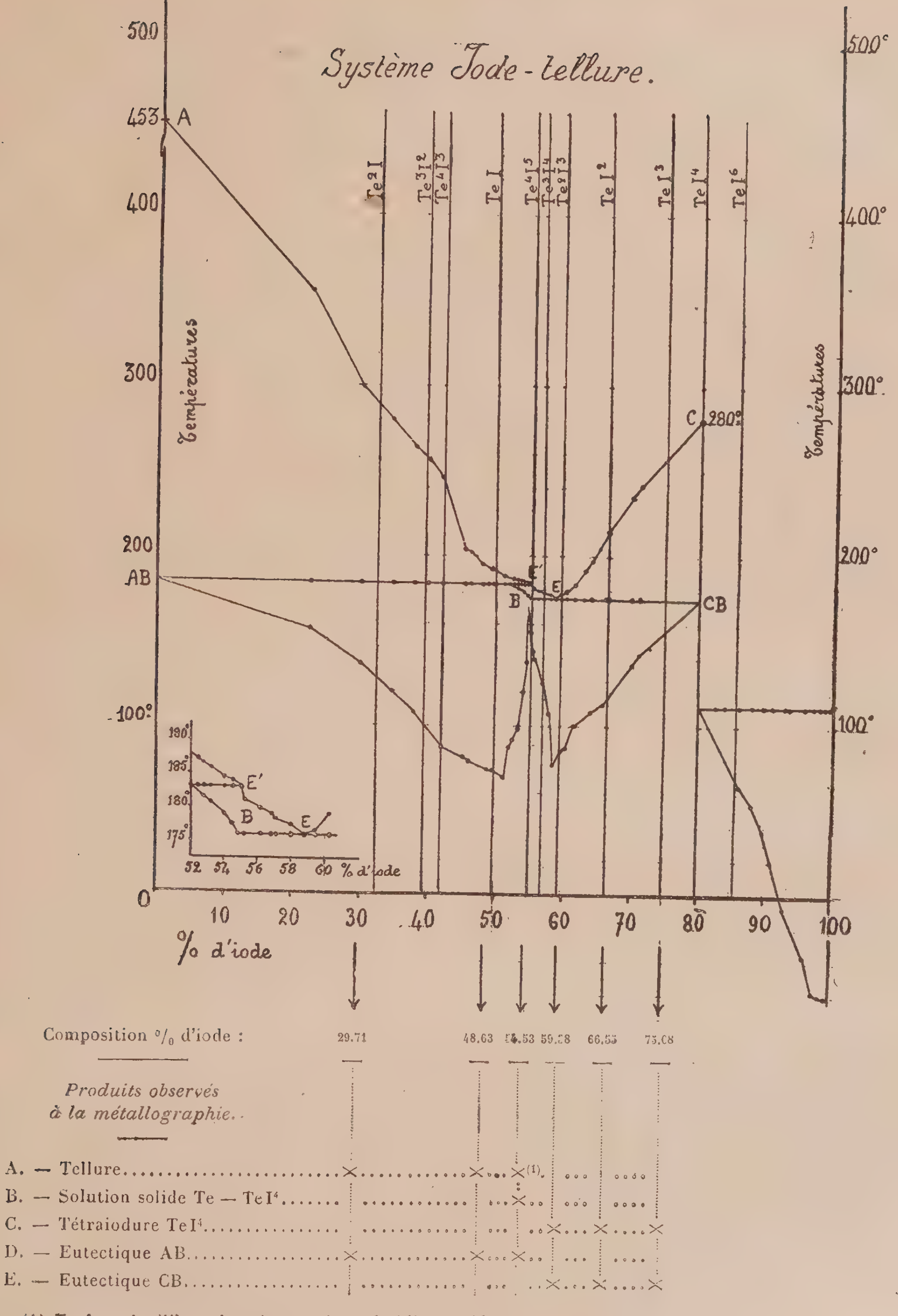
Berzélius (1) a décrit trois composés d'iode et de tellure, de formules TeI^2, TeI^4 et TeI^6.

L'existence du premier, le sous-iodure, a été admise par Hampe (2), puis par Olivari (3), à la suite d'une étude cryoscopique de la solution de tellure dans l'iode liquide. Elle fut mise en doute par Gutbier et Flury (4), par Jaeger et Menke (5), à la suite de l'étude thermique du système iode-tellure; par Wright (6), à la suite de l'étude des tensions de vapeurs. Le tétraiodure serait seul défini. Enfin, dans un travail récent, Beckmann et Hanslian (7), se plaçant au point de vue de la complexité moléculaire du tellure, admettent que, dans l'iode liquide, il peut se former un groupement de deux atomes de tellure, mais sans envisager la formation d'une combinaison quelconque.

Nous avons repris l'étude thermique du système iode-tellure. Notre mode opératoire, sur lequel il serait trop long d'insister ici, a été choisi de manière à éviter plusieurs causes d'erreur relevées dans le travail de Jaeger et Menke. Il offre les avantages suivants : 1° les masses sont toujours chauffées dans une atmosphère d'un gaz inerte tel que l'anhydride carbonique, ce qui évite l'action oxydante de l'air; 2° pendant toute la période de refroidissement, où sont faites les déterminations, on maintient une agitation constante, à l'aide du thermomètre sur lequel sont lues les températures, ce qui est nécessaire, à cause de la mauvaise conductibilité des produits. On peut noter ainsi assez exactement la fin de la cristallisation et établir par conséquent la courbe des durées de cristallisation des paliers.

On utilise un thermomètre Baudin donnant avec certitude le demi-degré, et d'une faible masse calorifique, la cuvette ne renfermant que $0^{cm^3},10$ de

(1) Berzélius, *Annales Ch. Phys.*, 3e série, t. 58, 1835, p. 271.
(2) Hampe, *Chem. Zeits.*, t. 12, 1888, p. 122.
(3) Olivari, *Atti r. Accad. Lincei*, 2e série, t. 18, 1909, p. 384.
(4) Gutbier et Flury, *Z. anorg. Ch.*, t. 32, 1902, p. 108.
(5) Jaeger et Menke, *Z. anorg. Ch.*, t. 75, 1912, p. 241-256; t. 77, 1912, p. 320.
(6) Wright, *Chem. Soc.*, t. 107, 1915, p. 1527.
(7) Beckmann et Hanslian, *Z. anorg. Ch.*, t. 80, 1913, p. 221.



Composition % d'iode :	29.71	48.63	54.53	59.28	66.55	75.08
Produits observés à la métallographie.						
A. — Tellure	×	×	×(1)			
B. — Solution solide Te — TeI^4			×			
C. — Tétraiodure TeI^4				×	×	×
D. — Eutectique AB	×	×	×			
E. — Eutectique CB				×	×	×

(1) En faux-équilibre, dans les parties refroidies rapidement.

mercure. Il entre en jeu dans chaque opération 50g à 60g de substance préparée dans l'appareil même à partir d'iode et de tellure et analysée après la détermination. Nous donnons ci-dessus la courbe obtenue, et les conclusions de l'examen métallographique de produits ayant diverses compositions.

Comme l'avaient constaté Jaeger et Menke, la courbe thermique ne met en évidence qu'un seul composé défini : le tétraiodure TeI^4, mais nos résultats sont par ailleurs très différents de ceux de ces derniers auteurs.

Nous avons observé sur cette courbe un point d'eutexie E et un point de transition E'. Celui-ci correspond au dépôt d'une solution de tellure dans le tétraiodure. Il y a donc une zone de solubilité limitée des deux corps l'un dans l'autre. La courbe des durées de cristallisation appuie exactement les conclusions des courbes de *solidus* et de *liquidus*.

Le produit de composition TeI^2, fondu et refroidi, laisse cristalliser d'abord du tétraiodure à partir de 215°, la température s'abaisse régulièrement, puis à 176°,3 se dépose l'eutectique tétraiodure — solution solide jusqu'à complète solidification. Ces deux constituants se retrouvent à l'examen métallographique.

En ce qui concerne la partie de courbe correspondant aux mélanges plus riches en iode que le tétraiodure, elle nous a montré que le tétraiodure de tellure est presque insoluble dans l'iode liquide. L'iode pur fondant à 114°,2 et bouillant à 184°,35 (Ramsay et Young), l'eutectique iode — TeI^4 fond à 113°,5 et bout à 185°. On ne peut pas tracer la courbe de solidification commençante pour cette raison, la température nécessaire pour la fusion totale étant plus élevée que le point d'ébullition de l'iode. Les chiffres donnés ici par Jaeger et Menke sont donc faux. De même les mesures cryoscopiques d'Olivari d'une part, Beckmann et Hanslian d'autre part, n'ont aucun sens.

En résumé, les points critiques de notre courbe sont les suivants :

	Composition pour 100 d'iode.	Point de fusion.
Eutectique tellure : solution solide tellure-tétraiodure A. B.	55	183°,5
Eutectique tétraiodure : solution solide tellure-tétraiodure C. B.	58,-	176°,3
Solution solide tellure-tétraiodure B.	52,5 à 55	décomposée à 183°,5
Eutectique iode-tétraiodure	traces de TeI^4	113°,5

Le corps de formule TeI^2 n'a donc pas la nature d'un composé défini. Il

se présente comme un mélange de deux subtances : du tétraiodure et une solution solide de tellure et de tétraiodure, toutes deux partiellement mêlées en un eutectique. L'analyse thermique et la métallographie appuient cette conclusion.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une combinaison complexe du thallium et de l'acide fluorhydrique.* Note (¹) de M. **Barlot**, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note publiée antérieurement (²) nous avons signalé l'existence de nouvelles combinaisons des chlorures, bromures et iodures de plomb et de thallium, mises en évidence par leurs formes cristallines et par l'étude des conductibilités et des coefficients d'aimantation. En essayant d'étendre ces recherches aux fluorures, nous avons été amené à préparer et à étudier un nouveau fluorhydrate de fluorure thalleux.

Willm (³) avait mentionné l'existence d'un fluorhydrate de fluorure auquel il attribuait la formule TlF, HF et qu'il décrit comme étant constitué par des octaèdres, très solubles dans l'eau, inaltérables à 100°, et perdant de l'acide fluorhydrique à plus haute température.

Enfin Kuhlmann (⁴) aurait obtenu, par action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate thalleux, des cristaux prismatiques, probablement clinorhombiques d'un fluorure hydraté; en se plaçant dans les mêmes conditions Willm n'a pu reproduire cette combinaison, mais a observé des cristaux tabulaires hexagonaux, perdant à chaud de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

Le corps que nous avons obtenu a été préparé par l'action, à chaud, de l'acide fluorhydrique étendu sur le thallium métallique, obtenu lui-même à partir de l'acétate par déplacement au moyen du zinc pur. Le thallium se dissout assez lentement, et, par évaporation complète au bain de sable, on obtient une masse blanchâtre qui, reprise par l'eau, abandonne par évaporation dans le vide des cristaux blancs, brillants, formés de prismes allongés. Au microscope, ces derniers apparaissent souvent groupés, ou placés à la suite des uns des autres, dessinant des contours hexagonaux réguliers; on observe aussi des formes en feuilles de fougère avec ramifications à 60°.

(¹) Séance du 29 novembre 1920.

(²) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 794.

(³) Willm, *Thèse*, Paris, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. 5, 1865, p. 5.

(⁴) Kuhlmann, *Comptes rendus*, t. 58, 1864, p. 1037.

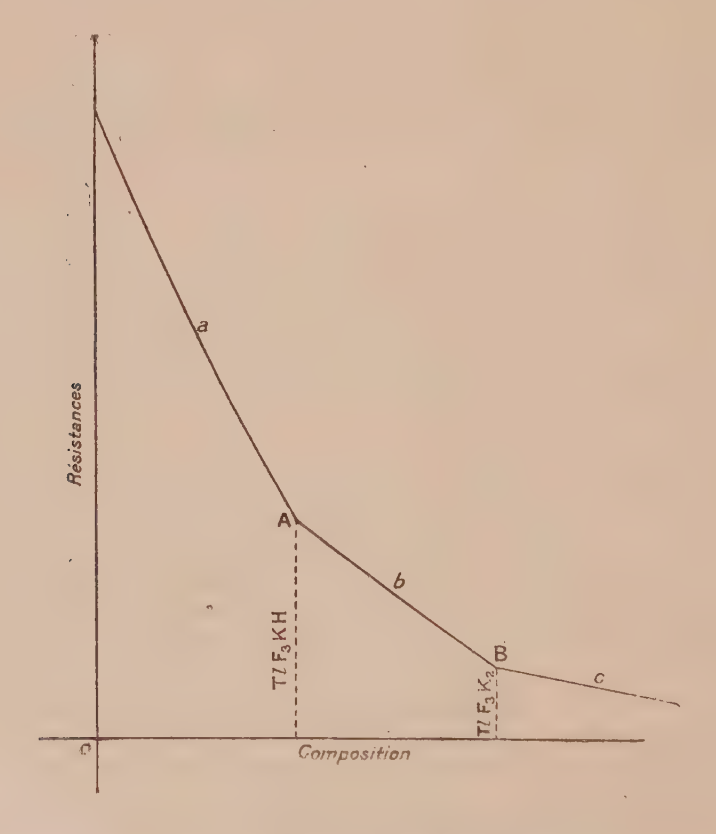
Ce sel fond facilement en donnant des vapeurs d'acide fluorhydrique; il se dissout dans l'eau, à froid, en donnant une solution acide vis-à-vis des réactifs colorés, mais n'attaquant pas le verre, ce qui semble indiquer l'absence d'ions fluor.

On peut dans une telle solution doser le thallium par les procédés ordinaires, par exemple par l'iodure de potassium; ceci conduit à attribuer au fluorure la formule TlF, 2HF; en effet, les résultats de l'analyse sont les suivants :

Dosage du thallium.

Théorie pour TlF, 2HF..................	77,6 pour 100
Trouvé..................................	77,4 »

Quant au fluor, il ne peut être décelé par les réactifs ordinaires et l'on



n'obtient aucun précipité en employant les méthodes habituelles de dosage, c'est-à-dire en traitant la solution par un sel de calcium soluble, nitrate ou chlorure. Le résultat est négatif à chaud ou à froid après plusieurs jours de

contact. Les essais en liqueur basique après addition de carbonate de soude ont toujours donné un précipité blanc formé uniquement de carbonate de calcium soluble dans l'acide acétique.

Cette dissimulation du fluor dans la molécule vis-à-vis du calcium conduirait à admettre comme formule de constitution $Tl(F^3)H^2$. La présence de deux atomes d'hydrogène indiquerait deux fonctions acides : l'étude de la courbe de neutralisation confirme ces prévisions.

L'expérience a été faite avec des solutions centinormales de potasse et de fluorhydrate de fluorure de thallium, mélangées en quantités variables, et constamment ramenées au même volume total. La représentation graphique faite en portant en ordonnées les résistances mesurées à l'aide du dispositif classique du pont de Kohlrausch, et en abscisses les quantités de potasse employées pour une quantité fixe de fluorhydrate, a donné une portion incurvée *a*, puis deux lignes sensiblement droites *b* et *c*, déterminant ainsi deux points A et B dont les abscisses correspondent aux deux corps

$$TlF^3KH \quad \text{et} \quad TlF^3K^2.$$

Enfin la mesure du coefficient d'aimantation spécifique faite en utilisant la balance magnétique de Curie et Cheneveau nous a montré que le coefficient mesuré est supérieur d'environ 50 pour 100 à celui que l'on peut calculer à partir des éléments.

Cette exaltation du diamagnétisme est sans doute attribuable en partie au groupement des atomes de fluor.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction du permanganate par l'acide arsénieux.* Note de M. **Max Geloso**, présentée par M. H. Le Chatelier.

En solution sulfurique, le titrage du permanganate par l'acide arsénieux conduit à une liqueur vert émeraude qui, abandonnée au repos, se trouble assez rapidement, avec formation d'un précipité rouge brun.

Deiss (1), puis Travers (2), ont constaté que la réduction est limitée à la production d'un oxyde de manganèse intermédiaire entre MnO^2 et Mn^2O^3.

Nous étudierons ici le degré d'oxydation de ce composé et son mode de formation.

---

(1) Deiss, *Revue de Métallurgie*, 1911, p. 174.
(2) Travers, *Revue de Métallurgie*, 1917, n° 6.

A cet effet, on emploie une liqueur de permanganate décinormale, dont le titre a été déterminé par le sel de Mohr et le fer électrolytique, et une liqueur décinormale d'acide arsénieux purifié par sublimation.

Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant, où les volumes sont réduits en centimètres cubes de liqueurs décinormales :

$$\text{Dilution} = 100^{cm^3}. \qquad MnO^4K = 1{,}0022\left(\frac{N}{10}\right). \qquad As^2O^3 = \left(\frac{N}{10}\right).$$

Acidité sulfurique (en cm^3) d'acide à 50° Bé.	Cent. cubes de MnO^4K $\left(\frac{N}{10}\right)$.	Milligrammes de Mn correspondants (M).	Cent. cubes d'As^2O^3 $\left(\frac{N}{10}\right)$.	Milligrammes d'As^2O^3 correspondants (M').	$\frac{M'}{M} = X$.	Écarts de la moyenne en milligrammes.
1...	2,00	2,202	1,50	7,422	3,270	+0,052
2...	5,01	5,505	3,65	18,060	3,281	−0,037
4...	10,02	11,010	7,40	36,615	3,326	+0,008
6...	15,03	16,515	11,05	54,675	3,311	−0,007
8...	20,04	22,020	14,75	72,983	3,314	−0,004
10...	25,05	27,525	18,40	91,043	3,308	−0,010

Partant de 20^{cm^3} de $MnO^4K\left(\frac{N}{10}\right)$:

Si la réduction s'était terminée en MnO, on aurait versé 20^{cm^3} d'acide arsénieux; si elle avait produit un sel de Mn^2O^3 ou de MnO^2, le virage aurait eu lieu, selon le cas, pour $15^{cm^3},95$ ou 12^{cm^3} du réducteur.

Un calcul d'erreurs permet d'écrire :

$$3{,}28 < X < 3{,}35.$$

Posons, en première approximation, $X = 3{,}3$. L'oxyde envisagé devient alors Mn^3O^5 ou $2MnO^2$, MnO et la réduction se présente sous la forme schématique suivante :

$$3Mn^2O^7 \rightarrow 2Mn^3O^5 + 11\,O.$$

On s'est assuré de l'exactitude de cette formule en réduisant Mn^3O^5 par l'acide oxalique et titrant en retour au permanganate.

Influence de l'acidité. — L'addition d'acide SO^4H^2 en grande proportion, à la liqueur verte, produit une coloration rouge violacé, par formation probable de sulfate de sesquioxyde.

On a remarqué, d'ailleurs, que le virage ne s'effectue que dans certaines limites d'acidité qui sont approximativement fixées par les déterminations suivantes :

SO^4H^2 *à* 50° Bé (*Densité* = 1,53).

Centimètres cubes de $MnO^4K\left(\frac{N}{10}\right)$..........	5	10	15	20
Limite inférieure d'acidité (en cm³)..........	1	2	2,5	3
Limite supérieure d'acidité (en cm³).........	5,5	7,5	9,5	11,5

En deçà de la limite inférieure, le virage est brun jaunâtre, la solution se trouble rapidement. En particulier, si l'on opère la réduction à neutralité, le virage est impossible, la précipitation se produisant au cours de la réaction.

Par contre, au delà de la limite supérieure, le virage est peu net. La solution ne passe plus au vert franc mais présente une coloration de plus en plus rougeâtre.

On a remplacé SO^4H^2 par les acides nitrique et phosphorique qui donnent un virage vert net; par les acides tartrique, tartrique-sulfurique pour lesquels le virage est peu visible. En opérant en liqueur sulfurique et en présence d'un excès d'acide arsénique, le virage est franc. Cependant le terme de la réduction paraît être déplacé par un excès de As^2O^5.

Ainsi, à 20^{cm^3} de permanganate, ne correspondent plus que $14^{cm^3},4$ d'acide arsénieux, en présence de 800^{mg} de As^2O^5.

On a effectué la réduction en présence de différents métaux introduits sous forme de sulfate : Zn, Ni, Al, Mg, K. Seuls le manganèse (SO^4Mn) et l'argent ont une influence; tous deux à des degrés différents tendent à produire un sel de MnO^2.

20^{cm^3} $MnO^4K\left(\frac{N}{10}\right)$. As^2O^3 $\frac{N}{10}$. Dilution : 100^{cm^3}. Acidité : 8^{cm^3} SO^4H^2 à 50° Bé.

MnO (mg)......	0	29,6	59,3	88,9	118,6	177,9
As^2O^3 (cm³).....	14,7	13,4	12,8	12,3	12,1	Le virage ne se voit pas
Ag^2O (mg).....	0	1,44	28,8	43,2	72	1440
As^2O^3 (cm³)....	14,7	14,37	13,15	12,88	12,68	12,6

En résumé, le composé Mn^3O^5 ne semble pas présenter les caractères d'un oxyde défini. Il est permis, dans l'état actuel de la question, de supposer que la liqueur obtenue par réduction est formée d'un sel double. L'un, sel manganeux incolore; l'autre vert, peu stable, où le bioxyde aurait un rôle basique, ce qui n'est pas surprenant depuis les travaux de Frémy sur cet oxyde (¹).

(¹) Frémy, *Comptes rendus*, t. 82, 1876, p. 475.

Ces deux oxydes se trouveraient dans les proportions de $2 MnO^2$ pour $1 MnO$.

Nous espérons que de nouvelles recherches nous permettront d'interpréter le phénomène avec plus de précision.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation catalytique de l'hydrobenzamide. Méthode de préparation de la benzylamine.* Note de M. **Georges Mignonac**, présentée par M. Charles Moureu.

Les premiers essais d'hydrogénation de l'hydrobenzamide

$$\begin{matrix} C^6H^5CH=N \diagdown \\ C^6H^5CH=N \diagup \end{matrix} CH\,C^6H^5$$

furent effectués en mettant en œuvre comme agent hydrogénant l'amalgame de sodium et l'alcool absolu. Otto Fischer (¹) signale que par ce procédé, en n'utilisant que la quantité d'amalgame correspondant à la fixation de 4^{at} d'hydrogène, on obtient une masse cristalline blanche

$$\begin{matrix} C^6H^5CH^2NH \diagdown \\ C^6H^5CH^2NH \diagup \end{matrix} CH - C^6H^5,$$

la benzaldibenzylamine, qui, par hydrogénation, serait scindée en toluène et benzylamine. Mais un peu plus tard (²) ce savant reconnaît que la scission ne s'effectue pas comme il l'avait tout d'abord supposé; on obtient en réalité un mélange de bases contenant surtout de la dibenzylamine (66^g d'hydrobenzamide donnent 30^g de dibenzylamine et 6^g de benzylamine). La méthode n'est donc plus avantageuse pour préparer la benzylamine. Knudsen (³), par réduction électrolytiquede l'hydrobenzamide, n'a obtenu également qu'une faible proportion de benzylamine.

Récemment, pour mettre en évidence le mécanisme de l'hydrogénation catalytique du benzonitrile (⁴), j'ai eu l'occasion de fixer l'hydrogène sur l'hydrobenzamide, en présence de nickel comme catalyseur et en milieu liquide. J'ai indiqué que dans de telles conditions on obtenait, par fixation de 4^{at} d'hydrogène, 2 à 2,5 parties de benzalbenzylamine pour 1 partie

(¹) Otto Fischer, *Ber.*, t. 19, p. 748.
(²) Otto Fischer, *Annalen der Chem.*, t. 241, p. 328.
(³) Knudsen, *Ber.*, t. 42, p. 4002.
(⁴) G. Mignonac, *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 114.

de benzylamine. Ces résultats ne pouvant être mis en accord avec l'existence d'un dérivé tétrahydrogéné stable tel que celui de O. Fischer, j'ai repris l'étude de cette réaction en vue de fixer à quel stade de l'hydrogénation avait lieu la scission de la molécule.

L'hydrobenzamide, en solution dans l'alcool absolu est agitée en présence de nickel divisé, plus ou moins actif, dans une atmosphère d'hydrogène sec, maintenue à une pression voisine de la pression atmosphérique, et à température peu élevée. On n'a pas dépassé 40°. Dans ces conditions, si l'on fixe 4^at^ d'hydrogène on obtient, comme je l'ai dit plus haut, un mélange de benzalbenzylamine et de benzylamine, mais on constate en même temps la formation de gaz ammoniac. D'autre part, par évaporation du solvant à basse température, dans le vide, on n'obtient point de substance cristallisée, mais un liquide incolore très fluide.

Il est intéressant de noter dans les différentes expériences les proportions de produits obtenus.

Expériences	I.		II.		III.	
Température	35°-40°.		38°-40°.		15°-18°.	
Hydrobenzamide	15^g^ (alcool à 98 %)		60^g^		20^g^	
Benzalbenzylamine	11	Théorie 9,9	43	Théorie 39,2	13	Théorie 13
Benzylamine	1	» 5	10	» 21	5,5	» 7
Aldéhydebenzoïque	3		2			

On remarque que la benzalbenzylamine est obtenue en quantité supérieure à la quantité théorique et la benzylamine en quantité toujours inférieure. Si la fixation de l'hydrogène avait lieu d'abord sur l'une des deux doubles liaisons de l'hydrobenzamide, un tel composé serait scindé sans le moindre dégagement de gaz ammoniac, en outre on obtiendrait une proportion de benzylamine et de benzalbenzylamine voisine de la proportion théorique.

Si nous admettons au contraire que la première action de l'hydrogène est de scinder la molécule avec formation de benzaldimine

$$\begin{matrix} C^6H^5CH=N \\ C^6H^5CH=N \end{matrix}\!\!>\!CH-C^6H^5+H^2=C^6H^5CH=N-CH^2-C^6H^5+C^6H^5CH=NH,$$

cette dernière se condense en partie avec élimination de gaz ammoniac et formation d'hydrobenzamide (¹), une autre partie est hydrogénée, elle conduit à la benzylamine. Si nous effectuons l'hydrogénation dans de

(¹) Busch, *Ber.*, t. 29, p. 2137.

l'alcool contenant une certaine proportion d'eau, l'imine sera en grande partie hydrolysée et nous obtiendrons une quantité très faible de benzylamine. C'est ce qui a lieu dans l'expérience I. On voit donc comment, par formation d'hydrobenzamide au cours de la réaction, on peut expliquer l'obtention de benzalbenzylamine en quantité supérieure à la quantité théorique. Si nous opérons avec un métal très actif à basse température, en milieu anhydre, le mélange de benzalbenzylamine et de benzylamine se rapproche des proportions théoriques (exp. III), la formation d'ammoniaque est moindre.

Si l'on se borne enfin à fixer deux atomes d'hydrogène on constate également la mise en liberté de gaz ammoniac. Par évaporation du solvant dans le vide à basse température, on obtient un liquide incolore constitué par une solution d'hydrobenzamide dans de la benzalbenzylamine. Il se forme très peu de benzylamine. (L'hydrogénation de la benzaldimine a surtout lieu dans la dernière phase de l'opération, au moment où la concentration en ammoniaque est suffisante pour ralentir la condensation.) Ainsi 15^g d'hydrobenzamide ont donné 7^g,1 de benzalbenzylamine et 0^g,8 de benzylamine.

Cette dernière expérience montre également que la première action de l'hydrogène est bien de scinder la molécule et nous pensons que le dérivé tétrahydrogéné décrit par O. Fischer ne peut pas exister dans les conditions ordinaires de température. En outre, nous sommes conduits à une excellente méthode de préparation de la benzylamine. En effet, l'hydrogénation catalytique, en présence de nickel, est aisée, même à la température ordinaire. Elle s'arrête d'elle-même après la fixation des 4^{at} d'hydrogène. On obtient un mélange de benzylamine et de benzalbenzylamine. Cette dernière base est très facilement hydrolysée par les acides étendus, elle conduit au sel de benzylamine et l'aldéhyde benzoïque régénéré peut être remis en œuvre pour la préparation de l'hydrobenzamide.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation de l'anisaldoxime : Peroxyde d'anisaldoxime.* Note de M. **Paul Robin**, présentée par M. Charles Moureu.

Dans un travail précédent sur l'oxydation de la benzaldoxime [1] et sur le peroxyde de benzaldoxime [2], nous avons montré que la benzaldoxime,

---

[1] Bougault et Robin, *Comptes rendus*, t. 169, 1919, p. 341.
[2] P. Robin, *Comptes rendus*, t. 169, 1919, p. 695.

traitée par l'iode et le carbonate de soude, donne avec un rendement de 45 pour 100 du peroxyde de benzaldoxime. Reprenant l'étude du peroxyde, nous avons établi que : 1° par oxydation par l'iode et le carbonate de soude, il est converti en dibenzènyloxoazoxime; 2° traité par le benzène à l'ébullition, il est assez rapidement décomposé en donnant, comme produits principaux, de la benzaldoxime et de la dibenzènyloxoazoxime.

Nous avons étudié, au même point de vue, l'anisaldoxime. Les résultats obtenus sont du même ordre.

A. *Oxydation de l'anisaldoxime.* — L'oxydation de l'anisaldoxime a été réalisée simultanément par Minunni et Cima [1] et par Hartwig Franzen et Zimmermann [2] au moyen des éthers nitreux (nitrites d'éthyle et d'amyle). Ils obtiennent ainsi du peroxyde d'anisaldoxime.

Oxydée par l'iode et le carbonate de soude dans les mêmes conditions que la bensaldoxime (*loc. cit.*), l'anisaldoxime donne, avec un rendement de 85 pour 100, du peroxyde d'anisaldoxime.

Ce corps se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, jaunissant à la lumière. Il est extrêmement peu soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau. Il fond en se décomposant à 119°-120°.

B. *Oxydation du peroxyde d'anisaldoxime.* — L'oxydation du peroxyde d'anisaldoxime donne : de la dianisènyloxoazoxime (1), de la dianisènylazoxime (2) :

(1) $$CH^3O_{(4)}C^6H^4C_{(1)}\left\langle\begin{matrix} N \\ ON \\ \| \\ O \end{matrix}\right\rangle C_{(1)}C^6H^4OCH^3_{(4)},$$

(2) $$CH^3O_{(4)}C^6H^4C_{(1)}\left\langle\begin{matrix} N \\ ON \end{matrix}\right\rangle C_{(1)}C^6H^4OCH^3_{(4)},$$

de l'aldéhyde et du nitrile anisique, de l'acide anisique, de l'acide nitreux.

20g de peroxyde d'anisaldoxime mis en suspension dans du benzène ont été oxydés dans les conditions décrites pour le peroxyde de benzaldoxime (*loc. cit.*). La réaction marche plus lentement que dans ce dernier cas. Au bout d'un mois, on retrouve 12g de peroxyde non attaqué.

Le benzène décanté est évaporé à froid. Le résidu, partiellement cristallisé, est repris avec très peu d'éther qui laisse un produit solide.

L'huile provenant de l'évaporation de l'éther est entraînée à la vapeur. On obtient ainsi un mélange d'aldéhyde et de nitrile anisique que l'on sépare à l'aide du bisulfite de soude.

---

(1) Minunni et Cima, *Att. R. Ac. Lincei*, 5e série, t. 14, II, p. 518-525.

(2) Hartwig Franzen et Zimmermann. *J. pr. Chem.*, 2e série, t. 73, p. 253.

Le produit solide, insoluble dans l'éther, est séparé par des cristallisations appropriées en dianisènyloxoazoxime et en dianisènylazoxime. Pour cela, le mélange est dissout à chaud dans l'acide acétique cristallisable; par refroidissement, la dianisènylazoxime se sépare. On la purifie par cristallisation dans l'alcool (P. F. : 135°). L'acide acétique est alors dilué dans un grand volume d'eau. Il se fait un abondant précipité qu'on essore, sèche à basse température et dont on extrait par cristallisation dans le benzène la dianisènyloxoazoxime (P.F. : 182°).

Dans les eaux mères de l'oxydation on caractérise de l'acide anisique et de l'acide nitreux.

C. *Décomposition du peroxyde d'anisaldoxime dans le benzène bouillant.* — 25^{g} de peroxyde d'anisaldoxime sont mis en suspension dans 250$^{cm^3}$ de benzène. On porte à l'ébullition. On constate qu'au bout de quelques heures le peroxyde est entièrement disparu, en même temps qu'on observe un faible dégagement de vapeurs nitreuses. Dans cette opération, le peroxyde n'est pas dissout; il est totalement décomposé. Dans les produits de décomposition nous avons caractérisé : de l'anisaldoxime, de la dianysènyloxoazoxime, de la dianisènylazoxime, de l'aldéhyde, du nitrile et de l'acide anisique.

Pour les séparer nous avons opéré comme suit :

Le benzène est épuisé avec une solution de soude très étendue (lessive de soude 6$^{cm^3}$, eau 100$^{cm^3}$). Les liqueurs aqueuses sont réunies, saturées par le bicarbonate de soude qui précipite de l'anisaldoxime que l'on caractérise : 1° par ses produits de dédoublement; 2° par sa transformation en peroxyde par l'iode et le carbonate de soude. Après séparation de l'anisaldoxime, on acidule par l'acide chlorhydrique. On recueille un produit que l'on identifie, après purification avec l'acide anisique.

Le benzène lavé à la soude est évaporé à froid. En soumettant le résidu au traitement décrit dans le paragraphe précédent, on isole le nitrile et l'aldéhyde anisique, la dianisènylazoxime et de la dianisènyloxoazoxime.

Le processus de la décomposition du peroxyde d'anisaldoxime peut s'interpréter de la façon suivante : Il y a d'abord décomposition en anisaldoxime et dianisènyloxoazoxime d'après l'équation

$$(1)\quad 2\,(CH^3OC^6H^4CNO)^2 = 2\,CH^3OC^6H^4C\begin{matrix}\diagup NOH\\ \diagdown H\end{matrix} + CH^3OC^6H^4C\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown \underset{\overset{\|}{O}}{ON} \diagup\end{matrix}CC^6H^4OCH^3.$$

Une partie de l'oxoazoxime réagirait sur l'anisaldoxime pour l'oxyder en donnant de l'aldéhyde anisique et des vapeurs nitreuses, en même temps qu'il se réduit en dianisènylazoxime. Enfin une partie de l'oxoazoxime se dédoublerait, suivant la réaction que nous indiquons plus loin (2), en donnant du nitrile, de l'acide anisique et des produits nitreux.

On peut considérer l'oxydation du peroxyde d'anisaldoxime par l'iode et le carbonate de soude comme un cas particulier de la décomposition que nous venons de décrire. Dans les deux cas, le peroxyde réagirait sur lui-même pour donner l'oxoazoxime en se réduisant en oxime suivant l'équation (1), cette réaction se faisant rapidement à chaud, lentement à froid. En présence d'iode et de carbonate de soude, l'oxime serait convertie en peroxyde, ce qui explique sa disparition des produits de la réaction.

Dianisènyloxoazoxime $CH^3O_{(4)}C^6H^4C_{(1)}\left\langle\begin{matrix}NO(=O)\\N\end{matrix}\right\rangle C_{(1)}C^6H^4OCH^3_{(4)}$. — Produit cristallisé en longues aiguilles soyeuses blanches, se colorant rapidement en jaune paille à la lumière. Il fond à 182° en se décomposant.

Il est très soluble dans l'acide acétique cristallisable, peu soluble dans l'éther et le benzène.

En solution acétique, il déplace l'iode de l'iodure de potassium. Réduit par le zinc et l'acide acétique, il se transforme en dianisènylazoxime. Hydrolysé par l'eau et le carbonate de soude à 100°, il donne en quantité théorique du nitrile et de l'acide anisique d'après l'équation

$$(2)\qquad \begin{aligned} &CH^3OC^6H^4C\left\langle\begin{matrix}NO(=O)\\N\end{matrix}\right\rangle CC^6H^4OCH^3 + H^2O\\ &= CH^3OC^6H^4CN + CH^3OC^6H^4CO^2H + NOH.\end{aligned}$$

Dianisènylazoxime $CH^3O_{(4)}C^6H^4C_{(1)}\left\langle\begin{matrix}N\\ON\end{matrix}\right\rangle C_{(1)}C^6H^4OCH^3_{(4)}$. — Produit cristallisé en longues aiguilles soyeuses. Il ne se colore pas à la lumière. Fond à 135° et cristallise de suite par refroidissement.

Il est peu soluble dans l'acide acétique cristallisable, assez soluble dans le benzène et dans l'éther.

D. Comme on pouvait s'y attendre, la piperonaldoxime soumise aux mêmes réactifs donne des résultats comparables à ceux que nous avons décrits pour l'anisaldoxime et benzaldoxime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des dérivés méthylés des xylidines et des naphtylamines, par catalyse.* Note (1) de MM. **Alphonse Mailhe** et **F. de Godon**, transmise par M. P. Sabatier.

On sait que sur les six xylidines connues, trois sont faciles à atteindre par nitration directe des trois xylènes et réduction du dérivé nitré ainsi obtenu. Nous avons préparé ces trois xylidines pour les soumettre à l'alcoylation directe par le méthanol, en présence d'alumine, selon la méthode qui nous a déjà conduits aux méthylanilines et méthyltoluidines (2).

La nitration de l'orthoxylène fournit un mélange de dérivés mononitrés. Leur réduction par l'hydrogène et le nickel à 180°-190° conduit à un mélange de xylidines, bouillant de 223° à 227°; par refroidissement, il se sépare de gros cristaux, fondant à 49°, constituant l'orthoxylidine α, $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.2)}(NH^2)_{(5)}$. Le liquide restant, bouillant de 222° à 224°, est formé par l'*orthoxylidine* β, $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.2)}(NH^2)_{(3)}$, tenant encore en dissolution un peu du dérivé α. Nous avons ajouté à cette base liquide deux fois son volume d'alcool méthylique et dirigé les vapeurs du mélange sur de l'alumine chauffée à 360°-380°. Le liquide recueilli s'est immédiatement séparé en deux couches : une aqueuse ayant dissous un peu d'alcool, la seconde, plus légère, formée par un mélange de xylidines monométhylée et diméthylée. Toute la xylidine a été transformée dans un premier passage. Le liquide ne donnait plus de combinaison solide avec l'acide sulfurique dilué.

Des trois métaxylidines connues, on admet que celle qui provient de la réduction du dérivé nitré, obtenu par nitration directe du métaxylène, est la métaxylidine α, $C^6H^3(CH^3)^2_{(4.3)}(NH^2)_{(1)}$. Elle bout à 215°. Nous avons mélangé cette base avec une fois et demie son volume d'alcool méthylique et le tout dirigé en vapeurs sur l'alumine à 360°-380°.

Dans le liquide obtenu, l'huile surnageante a été séparée de l'eau et rectifiée. Elle a distillé de 195° à 207°. Elle était formée d'un mélange de diméthylxylidine méta, bouillant à 195°, et de monométhylxylidine méta, bouillant à 206°. Toute la base primaire a été alcoylée du premier coup.

Le paraxylène donne une seule xylidine, $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.4)}(NH^2)_{(2)}$, bouillant entre 215° et 217°. Nous l'avons préparée à partir du paraxylène cris-

(1) Séance du 29 novembre 1920.

(2) Mailhe et de Godon, *Comptes rendus*, t. 166, 1918, p. 467 et 564.

tallisé, par nitration directe et réduction ultérieure du dérivé nitré. La méthylation de cette base, effectuée dans les mêmes conditions que les précédentes, a fourni un mélange de paraxylidines monométhylée et diméthylée, distillant de 208° à 220°. Il n'est resté qu'une très faible proportion de base primitive inchangée, car SO^4H^2 dilué ne donnait, avec le produit recueilli, qu'un précipité cristallin insignifiant.

Les deux naphtylamines α et β sont peu solubles dans le méthanol. Tandis qu'il a suffi de prendre quatre fois son poids d'alcool pour dissoudre la base α, il en a fallu plus de dix fois son poids pour obtenir avec la naphtylamine β une dissolution ne recristallisant pas par refroidissement. L'emploi de cet excès d'alcool a nécessairement favorisé la méthylation. Le liquide dirigé en vapeurs sur l'alumine, chauffée à 360°-380°, a fourni après catalyse un produit qui, séparé de l'eau et du méthanol non transformé, a été rectifié. Les bases obtenues avec la naphtylamine α ont passé à la distillation de 275° à 293°; celles qui provenaient de la naphtylamine β ont bouilli entre 295° et 305°. Elles ne donnent aucune trace de sel avec l'acide sulfurique dilué. Elles sont formées par un mélange de naphtylamines monométhylée et diméthylée, $C^{10}H^7NHCH^3$ et $C^{10}H^7N(CH^3)^2$.

Dans toutes ces alcoylations, il se forme toujours un peu d'oxyde de méthyle, provenant de la déshydratation d'une certaine dose de méthanol; il se dégage lentement, d'une manière permanente, pendant toute la durée de la réaction. Si la température du catalyseur est trop élevée, on constate la production de composés condensés qui bouillent au-dessus des bases méthylées.

GÉOLOGIE. — *Sur le mode de formation des nappes pyrénéennes.* Note de M. **Léon Bertrand**, présentée par M. E. Haug.

On sait que les nappes de charriage présentent souvent des replis, ainsi que leur substratum, qui peut d'ailleurs être lui-même formé de nappes inférieures. Il existe des cas où manifestement les nappes et leur substratum ont été plissés simultanément; dans ce cas, il n'est pas douteux qu'il se soit produit une phase de plissement secondaire postérieure au charriage ou, tout au plus, contemporaine de celui-ci. Aussi admet-on souvent que, dans la production d'une chaîne plissée, la formation des charriages est le résultat d'une première phase tectonique, celle des plis qui affectent les nappes et leur substratum correspondant à une seconde phase. Chacune

de ces deux grandes phases générales peut, d'ailleurs, se subdiviser en phases secondaires, et il peut y avoir eu chevauchement dans le temps de l'une sur l'autre.

Toutefois, si cette conception semble exacte pour les nappes formées aux dépens des dépôts homogènes et puissants de l'intérieur des grandes aires géosynclinales, tels ceux du géosynclinal piémontais des Alpes, elle n'est pas valable pour les nappes du bord septentrional des Pyrénées. Ces nappes chevauchent directement sur un avant-pays qui contient des sédiments relativement très récents par rapport à l'âge de la chaîne et même contemporains de ses premiers mouvements orogéniques. Au bord septentrional des Pyrénées, les couches du Crétacé supérieur et du Nummulitique se poursuivent jusqu'aux poudingues de Palassou, résultat de la destruction des reliefs pyrénéens en voie de formation depuis le milieu de l'Éocène, et tous ces terrains se montrent affectés de plis encore fortement accusés, parfois légèrement déversés au Nord (Petites-Pyrénées). Ces plis se sont d'ailleurs modelés sur des accidents plus profonds des terrains anciens situés au nord des Pyrénées, qui n'apparaissent à découvert que dans le massif des Corbières ou de Mouthoumet. Les efforts tectoniques se sont donc graduellement éteints dans l'avant-pays. On peut d'ailleurs remarquer qu'il en a été de même pour la chaîne alpine, où la mollasse miocène helvétique est encore fortement plissée au bord de cette chaîne, bien que formée par les matériaux provenant de la destruction des reliefs alpins en voie de formation; il en est de même pour le front de la chaîne hercynienne, en ce qui concerne le Houiller westphalien du Bassin franco-belge.

Il est facile, pour les Pyrénées, de démontrer que *les charriages qui ont donné naissance aux nappes que j'ai nommées « nord-pyrénéennes » et « prépyrénéenne » correspondent à une phase tectonique tardive de la chaîne, sinon à sa phase finale.*

Non seulement certains témoins de ces nappes sont venus reposer jusque sur les poudingues de Palassou (Trias de Betchat), mais on peut constater que *les plis de la région sous-pyrénéenne existaient déjà lors de la translation de ces nappes, qui les a arasés.*

Ce fait s'observe nettement à l'est de Foix, dans les environs de Lavelanet. Les contours géologiques de la feuille de Foix montrent que la petite ville de Lavelanet est située sur le flanc méridional d'un grand anticlinal, très régulier, à noyau sénonien largement visible; cet anticlinal de Dreuilhe est le plus externe que présente la série sous-pyrénéenne. Au sud de Lavelanet, s'étend un large synclinal de Nummulitique, limité en son bord méridional par un chevauchement sous-pyrénéen qui passe par

Villeneuve-d'Olmes et Benaix; ce chevauchement a ramené les calcaires à Hippurites de ces deux localités classiques sur les formations daniennes et même nummulitiques. Au sud-ouest de Lavelanet, le grand synclinal en question se bifurque par l'apparition d'un large bombement périanticlinal qui s'ouvre vers l'Ouest, en sorte que les couches terminales du Crétacé y apparaissent aux villages de Péreille d'en Haut et de Péreille d'en Bas. Au nord de ce bombement, la branche septentrionale du synclinal nummulitique se poursuit de Lavelanet, par le village de Raissac, jusqu'à la sortie aval de la cluse de Péreille.

La structure de cette cluse de Péreille, quoique simple en apparence, est très complexe en réalité. J'ai montré que les dolomies jurassiques et les calcaires urgo-aptiens qui y viennent former la terminaison du chaînon du Pech de Foix appartiennent, en réalité, à la nappe nord-pyrénéenne inférieure (nappe A). Ils reposent dans une sorte de gouttière synclinale formée de calcaires cénomaniens, qui font partie de la nappe pré-pyrénéenne Z et qui se montrent séparés, par une lame discontinue des calcaires à Hippurites de Benaix, des couches daniennes qui apparaissent dans le bombement sous-pyrénéen dont il vient d'être question. Somme toute, les témoins superposés des nappes A et Z et du chevauchement de Benaix et Villeneuve-d'Olmes reposent, à Péreille, sur le noyau crétacé terminal d'un anticlinal sous-pyrénéen très accusé.

En aval, à la sortie de la cluse de Péreille, on voit les calcaires cénomaniens venir reposer *en discordance angulaire* sur les calcaires à Miliolites, puis sur les marnes nummuliques occupant l'axe du synclinal de Raissac, et ensuite sur une nouvelle série en sens inverse des couches nummulitiques, daniennes et sénoniennes, jusque sur l'axe de l'anticlinal de Dreuilhe. Si le flanc septentrional de celui-ci se montre dépourvu de cette couverture des nappes pyrénéennes, c'est probablement par suite de l'érosion ultérieure.

En tout cas, il est entièrement établi que *les nappes du bord septentrional des Pyrénées peuvent reposer en discordance angulaire sur deux anticlinaux sous-pyrénéens successifs et sur le synclinal intermédiaire, avec arasement des deux anticlinaux en question. Ces plis existaient donc lorsque s'est faite la translation de ces nappes ou bien ils se formèrent pendant cette translation et étaient immédiatement arasés.*

De plus, on peut, en de nombreux points des Pyrénées, constater un phénomène complémentaire du précédent. Si la translation des nappes a arasé le sommet des anticlinaux de leur substratum, inversement la surface de base de ces nappes se montre souvent indépendante aussi de l'allure plus ou moins plissée des couches de la nappe, qui sont fréquemment coupées en biseau très marqué par la surface de charriage. C'est ce qu'on observe, par exemple, dans la « fenêtre » de Tarascon-sur-Ariège, pour la base de la nappe nord-pyrénéenne inférieure (A), dont les calcaires urgo-aptiens et les dolomies jurassiques, bien que reposant sur des schistes albiens peu

résistants, sont coupés en biseau auprès de Bédeillac et à Quié, sur les deux flancs de la grande voûte commune aux diverses nappes à laquelle est due l'existence de cette fenêtre. S'il ne semble guère douteux que cette voûte soit l'effet d'un plissement tardif, postérieur à la mise en place de ces nappes, il paraît bien indiqué aussi que, *lors de la translation de la nappe A, celle-ci présentait déjà des plis marqués et que le fond des synclinaux qui l'accidentaient a pu être raboté par friction sur son substratum, de même qu'a pu l'être le sommet des anticlinaux de ce dernier.*

Ces divers faits montrent bien la complexité et la variabilité des processus qui ont pu entrer en jeu dans la formation des grands accidents tectoniques qu'on nomme *charriages*.

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie de Cabrera, Conejera et autres îles voisines.* Note de M. F. **Gomez-Llucea**, transmise par M. Ch. Depéret.

Il existe dans l'archipel des Baléares, un petit groupe d'îles alignées du Sud-Ouest au Nord-Est, qui paraissent continuer, dans la mer, la Sierra orientale de Majorque, et qui, en raison de leur moindre importance, ont été peu étudiées. La plus grande est Cabrera. Conejera, sa voisine au Nord, est plus réduite. Ces deux îles sont accompagnées de six autres plus petites et de quelques îlots très restreints.

En quelques mots, voici l'historique géologique de ces îles.

La Marmora (1834) pense que Cabrera est tertiaire. En 1867, Bouvy signala le Néocomien; mais c'est par les recherches de Hermite, puis de Nolan, qu'ont été acquises les données les plus précises. Toutefois, Hermite (1879) n'y a pas signalé le Jurassique supérieur et, d'après lui, la plus ancienne formation serait à rapporter au Néocomien; il a reconnu l'existence de l'Éocène moyen représenté par des calcaires à *Nummulites perforata* et, par comparaison avec Majorque, il a établi l'existence du Miocène moyen. Pour Nolan (1897), le Portlandien à faciès tithonique formerait la presque totalité du substratum de l'île de Cabrera; il signale cependant du Valanginien dans la partie méridionale et de l'Hauterivien dans la Cala en Baxa; enfin, il a reconnu le Quaternaire à l'extrémité sud du port et que toutes les assises plongeaient légèrement vers le Sud-Sud-Est. En plusieurs points, les couches inférieures apparaissent, conséquence de plis peu accusés.

Les recherches que nous avons faites dans cette île, à diverses reprises,

dans le but de récolter des fossiles nummulitiques, nous amènent à apporter quelques modifications dans la succession des terrains indiquée par nos prédécesseurs et à signaler des niveaux importants, très fossilifères, dont il n'a pas encore été parlé. De l'étude, faite au laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Lyon, des matériaux que nous avons recueillis, découlent les conclusions suivantes.

Les assises les plus inférieures de l'île de Cabrera n'appartiennent pas au Portlandien. La série secondaire débute par le Lias. Ce terrain, formé de bancs calcaires, très durs, gris rougeâtre, renferme une faune abondante, malheureusement difficile à extraire. Les affleurements restreints de ce niveau se trouvent sur les côtes de la moitié nord de l'île, plus particulièrement au Cap Alt et à Sas Bledas. Ce dernier point est le plus fossilifère, en même temps que le moins malaisé à étudier. Nous y avons trouvé : *Tropidoceras Masseanus* D'Orb., *Tr.* cf. *Faldrini* Dum., *Ægoceras nautiliformis* Buck., *Rhacophyllites* cf. *Mimatensis* D'Orb., *Pleydellia* groupe *aalensis* Zieten, *Belemnites* (*Acrocœlites*) cf. *Munieri* Deslong., *Belemnopsis sub Blainvillei* Deslong., *Pleurotomaria expansa* Sow., *Pl. amalthei* Quenst., *Pl. rotelliformis* Dunker., *Discohelix orbis* Reuss., *Rynchonella flabellum* Menegh., *Eugeniacrinus mayalis* Deslong., *Pentacrinus malleatus* De Loriol, *Millericrinus marginatus* D'Orb., etc. Cette faune indique l'existence, en ce point, du Lias moyen et du Lias supérieur. Aux mêmes endroits et aux environs de la Cova blaba, ces assises supportent des calcaires noduleux qui diffèrent des précédents par leur couleur gris jaune et leur faible épaisseur. Le meilleur gisement se trouve au Cap Alt et aux environs de la Cova blaba, où les calcaires ont au plus 20 mètres d'épaisseur. Sur ce dernier point, ils sont notablement inclinés. Les fossiles sont surtout des moules internes, quelquefois bien conservés. Provenant de Cap Alt, nous avons déterminé : *Cadomites Humphriesi* Sow., *C. plicatissimum* Quenst., *C. Blagdeni* Sow., *C. Braikenridgii* Sow., *Perisphinctes Martiusi* D'Orb., *Oppelia subradiata* Sow., *Garantia baculata* Quenst., *Patoceras Sauceanus* D'Orb., *Hamites bifurcatus* Quenst., *Toxoceras Orbignyi* Bau. et Sau., *Belemnites Beyrichi* Opp., *Belemnopsis* sp. *Glossothyris nucleata* Schlot., *Balanocrinus inornatus* D'Orb., *Posidonia opalina* Quenst., *Posidonia* sp.

A Las Bledas : *Phylloceras heterophylloïdes* Opp., *Cadomites Deslongchampsi* Defr., *Periph. Martiusi* D'Orb., *Belemnites Beyrichi* Opp., *Belemnopsis* sp. *Triacrinus depressus* Quenst.

A Cova blaba : *Phylloceras heterophylloïdes* Opp., *Ph. tatricum* D'Orb.,

Cadomites Blagdeni Sow., *Oppelia* (*Strigoceras*) *Truellei* D'Orb., *Oppelia subradiata* Sow., *Pæcilomorphus infernensis* Roman, *Parkinsonia planulata* Quenst., *Patoceras annulatum* D'Orb., *Glossothyris nucleata* Schlot., *Rhynchonella retifrons* Opp., *Balanocrinus inornatus* D'Orb., *Posidonia opalina* Quenst., *Belemnopsis* sp.

Au-dessus, sur ces mêmes points et dans des calcaires semblables, nous avons trouvé une faune nettement bathonienne avec *Phylloceras mediterraneum* Neum. *Ph. Zignodianum* D'Orb., *Morphoceras polymorphum* D'Orb., *Oppelia fusca* Quenst., *Protetragonites tripartitus* Rasp., *Isocardia minima* Sow.

Le Portlandien du port de Cabrera nous a fourni la faune déjà signalée en partie par Nolan.

Nous avons retrouvé aussi le Néocomien avec *Hamites* sp., *Hoplites* groupe *neocomiensis* D'Orb., *Aptychus Didayi* Coquand, *Ap. Seranonis* Coquand, *Rhynchotheutis* sp., *Belemnites* (*Belemnopsis*) cf. *semicanaliculatus* Blainville. *Belemnopsis* cf. *Conradi* Kilian B. (*Neohibolites*) gr. *Pistilliformis* Blainville, *Duvalia ensifera* Opp., *D. binervia* Raspail.

Nos recherches ont aussi porté sur les petites îles voisines de celle de Cabrera. Dans l'île de Conejera, jusqu'ici considérée comme exclusivement crétacée, nous avons retrouvé un Lias analogue à celui de Cabrera, recouvert par le Jurassique inférieur avec *Belemnopsis* sp. et *Rhopaloteuthis* sp. nov. (déterminations de M. Lissajous). Ce Jurassique est recouvert à son tour par un puissant Néocomien à *Aptychus* et *Duvalia binervia* Raspail. A l'extrémité Sud-Est, on trouve des bancs calcaires à *Nummulites perforata* identiques à ceux de Cabrera.

Les petites îles Plana et Pobre sont presque en totalité formées par des couches liasiques renfermant sur certains points de nombreux Brachiopodes et Crinoïdes. Ces couches se relèvent vers l'Ouest. A l'Est, elles sont recouvertes par des grès quaternaires rougeâtres et blanchâtres qui s'épaississent de plus en plus et finissent par former presque entièrement Foradada qui est la dernière île de cette série, la plus proche de Majorque.

Au point de vue tectonique, nous avons pu observer d'importantes cassures avec des surfaces de glissement accompagnées de mylonites démontrant que ces îles appartiennent à une série de plissements intenses dont l'étude détaillée sera faite ultérieurement.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la succession des faunes de Mammifères dans l'Éocène inférieur européen.* Note de M. **Pierre Teilhard de Chardin**, présentée par M. Émile Haug.

La revision de la collection Victor Lemoine, conservée au Muséum de Paris, des recherches faites dans divers musées, en France et à l'étranger, enfin, des fouilles exécutées à Cernay-lès-Reims, m'ont amené à comprendre comme il suit l'évolution de la faune des Mammifères en Europe, pendant l'Éocène inférieur.

1. Age de la faune dite « cernaysienne ». — La faune cernaysienne (c'est-à-dire l'*unique* faune pré-sparnacienne que nous connaissions en Europe) appartient, non à la base ni au milieu (comme on l'a dit parfois), mais à l'extrême sommet du Paléocène. L'étude des Multituberculés, des Oxyclénidés (*Arctocyonides* Lem.), des Chyromyidés (*Plesiadapis tricuspidens* Gerv.), etc., qu'elle contient, montre que le « conglomérat » de Cernay (et, avec lui, probablement, tout notre Thanétien) correspondent exactement aux « Tiffani beds » du New-Mexico, formation qui s'intercale, en Amérique, entre le Torrejon supérieur et le Wasatch. *Plesiadapis tricuspidens*, notamment, est peut-être spécifiquement identique à *Nothodectes Gidleyi* Matthew, des Tiffani beds. La faune cernaysienne diffère surtout de la faune des Tiffani beds par la présence dominante de Condylarthrés très modernisés, peut-être assez voisins des *Hyrax*, des *Pleuraspidotherium* et *Orthaspidotherium* Lem., qui doivent être rattachés à la famille des Méniscothéridés Cope. Les *Meniscotherium* n'apparaissent, en Amérique, qu'à partir du Wasatch.

2. Caractère tranché de la faune sparnacienne. — Si haut qu'il faille la placer dans le Paléocène, la faune cernaysienne demeure absolument distincte de la faune sparnacienne. Celle-ci, caractérisée par l'association *Coryphodon-Hyracotherium-Paramys* et *Plesiadapis* (du groupe *Daubrei* Lem.) apparaît brusquement, tout entière, dès le conglomérat de Meudon (*Coryphodon*, *Hyracotherium*, *Paramys*, *Plesiadapis*). Elle se retrouve, avec une parfaite uniformité de caractères, dans le Landénien fluviatile de Belgique (*Coryphodon*, *Hyracotherium*, *Paramys*) et dans le London-clay de Sheppey (*Hyracotherium*, *Plesiadapis* = *Platychœrops* Charlesworth). Elle existe, mélangée à d'autres éléments plus jeunes, dans la faune agéienne de Lemoine (*Hyracotherium* = *Lophiodochœrus*, *Paramys* = *Decticadapis*, *Plesiadapis*...). *Phenacodus*, typique, s'y rencontre en France et en Belgique.

Somme toute, la faune sparnacienne surgit aussi brusquement en Europe que la faune du Wasatch en Amérique, et elle est caractérisée, comme cette dernière, par l'arrivée des Périssodactyles et des Rongeurs. Mais tandis que, en Amérique, des Primates indiscutables et les Artiodactyles ont été trouvés dès le début du Wasatch, ces deux groupes ne sont encore signalés, en Europe, que du Cuisien.

3. Existence d'une faune cuisienne distincte de la faune sparnacienne. — Séparée des éléments sparnaciens qui lui étaient indûment associés, la faune agéienne reste composée de Primates (*Protoadapis*), d'Artiodactyles à molaires supérieures très simples (*Protodichobune* Lem., analogue à *Diacodexis* = *Trigonolestes* Cope du Wasatch), de Périssodactyles (*Parapachynolophus* Lem.) franchement distincts d'*Hyracotherium*, de Lophiodontidés. Ces formes, recueillies à un niveau précis (sables à Térédines), représentent la faune cuisienne proprement dite. Celle-ci est donc caractérisée par l'apparition des Primates et des Artiodactyles, et par un degré spécial d'évolution des Périssodactyles.

4. Persistance jusqu'au Ludien, d'une faune a affinités sparnaciennes et américaines. — L'étude des Mammifères, surtout ongulés, prouve qu'une séparation entre l'Europe et l'Amérique s'est effectuée à la fin de l'Éocène inférieur, et qu'elle a duré jusqu'à l'Oligocène. Il est d'autant plus remarquable, dans ces conditions, de rencontrer, dans les Phosphorites du Quercy (surtout à Memerlein, Lot) une faunule à affinités nettement américaines.

Cette faunule, dont il est possible, par comparaison avec des formes provenant de niveaux bien stratifiés (Hordwell, Euzet, Bouxwiller), de fixer l'âge bartonien ou ludien inférieur, comprend (en plus d'un genre sparnacien, *Protoadapis*, déjà signalé par Stehlin) des Créodontes « adaptatifs » (*Miacis*, *Viverravus*), des Chiromyidés (*Necrosorex* Filh., deux espèces) et des Tarsiidés (*Pseudoloris* Stehl.) tout à fait voisins des *Miacis*, *Viverravus*, *Apatemys* et Anaptomorphidés de l'Éocène moyen américain. Une ressemblance aussi étroite entre le Bartonien d'Europe et le Bridger d'Amérique prouve que, longtemps après la séparation des deux continents, une faune résiduelle commune, mêlée aux éléments nouveaux propres à chaque région, a pu se maintenir, et a continué à évoluer parallèlement, des deux côtés de l'Océan.

Les Tarsiidés des Phosphorites, dont j'ai pu me procurer des spécimens inédits faisant connaître la dentition supérieure et les os de la face, ont ceci de remarquable qu'ils ressemblent au Tarsier actuel plus qu'aucune autre forme fossile connue.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la faune des couches inférieures de l'Aalénien du grand-duché de Luxembourg.* Note de MM. **Henry Joly** et **Nicolas Laux**, présentée par M. Émile Haug.

L'Aalénien des environs de Nancy laisse voir, d'après Authelin, une lacune entre la zone à *Dumortieria radiosa* et la zone à *Harpoceras concavum*. Une semblable lacune se constate dans l'Aalénien au nord et à l'est de Montmédy. En Lorraine, par contre, et, par extension, dans les bassins d'Esch et de Longwy, Benecke conclut à l'existence de trois zones caractérisées par : 1° *Dumortieria Levesquei*, 2° *Dumortieria subundulata* et *Harpoceras opalinum* et 3° *Harpoceras Murchisonæ*. La question se posait de la constitution exacte de l'Aalénien dans le Luxembourg, région la plus extrême vers l'Est, où les dépôts correspondants, d'une grande épaisseur, affleurent à flanc de coteau. De longues et minutieuses recherches dans les exploitations de minerai de fer du bassin d'Esch, et la détermination aussi exacte que possible des nombreux échantillons recueillis (Ammonites principalement) nous permettent d'apporter une contribution à la solution de ce problème.

Les localités fossilifères sont : Tétange, Kayl, Dudelange, Esch, Rumelange.

En superposition directe sur les marnes noires semi-schisteuses à *Grammoceras fallaciosum* du Toarcien, le grès connu sous le nom de « grès supraliasique » forme le début de l'Aalénien. Il se caractérise immédiatement, en effet, par l'apparition première de *Dumortieria Levesquei* d'Orb. et *Dum. Brancoi* Ben. accompagnées ou suivies de près par *Harpoceras* (*Pleydellia*) *aalense* Ziet., *Harp. subcomptum* Branco et *Harp. lotharingicum* Branco. Cette faune se continue jusqu'à la hauteur de la couche noire d'Esch, à 18^{m} au-dessus de la base; *Harp. aalense, Harp. subcomptum, Harp. lotharingicum* s'enrichissent surtout en individus; *Dum. Brancoi* va s'éteindre, et *Dum. Levesquei* devient sporadique.

Ces fossiles forment un bel ensemble, c'est la faune de l'horizon à *Dum. Levesquei*, représenté par conséquent dans le Luxembourg par les couches comprises entre les marnes noirâtres à *Gr. fallaciosum* et la couche noire.

Les couches suivantes, et jusqu'au-dessus de la couche brune, appartiennent à l'horizon à *Dum. pseudoradiosa* Branco et *Dum. subundulata* Branco; en effet, au tiers de la couche noire, un nouveau groupe de *Dumortieria* entre en scène spontanément : *Dum. pseudoradiosa* Branco, *Dum. subun-*

dulata Branco, *Dum. Bleicheri* Ben., *Dum. Nicklesi* Ben., *Dum. costula* Rein., *Dum. suevica* Haug. A ce groupe viennent s'ajouter *Hudlestonia serrodens* Quenst., *Harp. Hinsbergi* Ben., *Lytoceras Wrighti* Buckm.; toutes ces espèces se rencontrent là pour la première fois. La même faune se retrouve au toit de la couche brune, à Esch, où le genre *Dumortiera* est renforcé par plusieurs espèces : *Dum. Kochi* Ben. (= *Dum. subundulata* var. *striatulo-costata* Haug.), mais *Dum. Levesquei* d'Orb. a disparu.

Au-dessus de la couche brune, les *Dumortiera* disparaissent, hormis *Dum. pseudoradiosa*, dont les retardataires isolés s'en vont même dépasser la couche grise. D'autre part, le groupe réuni autour d'*Harp. aalense* est à l'apogée avec les espèces primitives : *Harp. aalense* Ziet., *Harp. subcomptum* Branco, *Harp. lotharingicum* Branco, ainsi que *Harp. cf. fluitans* Dum. in Branco. C'est à ce niveau qu'on peut placer aussi *Dumortieria mactra* Dum. et *Dum. Moorei* Lyc., espèces dont le rôle est plutôt effacé. Ajoutons qu'à partir de la couche grise, *Harp. aalense*, avec son groupe plus ou moins complet, se retrouve encore en association avec *Harp. opalinum* Rein. même jusqu'à l'extinction de cette dernière espèce.

Ce n'est que dans la couche grise que nous voyons apparaître *Harp. opalinum* et les formes de son groupe. Il persiste jusqu'à la couche rouge principale et fournit de nombreux exemplaires typiques.

Nous n'avons pas rencontré jusqu'à présent *Harpoceras Murchisonæ* Sow. seules quelques formes s'en rapprochant ont été recueillies; quant à l'apparition d'*Harp. concavum* Sow., elle se fait dans un banc de passage du minerai rouge marno-sableux préparant le passage de la formation ferrugineuse aux marnes grises micacées.

Nous nous bornerons à indiquer ici les remarques saillantes que l'on peut faire sur la zone inférieure de l'Aalénien.

La faune du bassin d'Esch fait ressortir deux groupes de *Dumortieria* se distinguant à raison du moment où ils font leur apparition. Le groupe le plus âgé est composé de *Dum. Levesquei*, *Dum. striatulo-costata*, *Dum. Brancoi*, formes auxquelles s'ajoutent, dans d'autres pays : *Dum. sparsicosta* Quenst., *Dum. Munieri* Haug, *Dum. Dumortieri* Thioll. in Dum. Le groupe le plus récent comprend : *Dum. radiosa*, *Dum. radiosa* var. *Gundershofensis*, *Dum. pseudoradiosa*, *Dum. subundulata*, *Dum. Bleicheri*, *Dum. Nicklesi*, *Dum. Leesbergi*, *Dum. costula*, *Dum. mactra*, *Dum. Moorei*. L'invasion des *Dumortieria* s'est donc faite en deux phases distinctes. *Dum. Levesquei* est caractéristique de la première phase, *Dum. pseudoradiosa* et *Dum. subundulata* caractérisent la seconde dans le Luxembourg. C'est ce qui nous porte

à établir deux horizons paléontologiques différents dans la zone inférieure de l'Aalénien, l'un à *Dum. Levesquei*, l'autre à *Dum. pseudoradiosa*.

Le groupe de *Harp. aalense* Ziet. est commun à trois zones, il s'introduit avec les *Dumortieria* du groupe inférieur, reste associé à celles du groupe supérieur et ne disparaît que dans le haut de la zone à *Harp. opalinum*.

Nos observations mises en regard des subdivisions établies par Benecke montrent : 1° que cet auteur fait commencer la zone à *Dum. Levesquei* à la place même où nous avons au contraire observé sa fin; 2° que, par erreur encore, il a placé *Dum. pseudoradiosa* et *Dum. subundulata* beaucoup trop haut dans la couche grise qui renferme déjà *Harp. opalinum*, la zone représentée par cette dernière espèce étant simultanément placée trop bas. Il en est résulté un mélange fictif de deux zones consécutives qui n'ont pour élément commun que les *Pleydellia* du groupe d'*aalensis*; 3° enfin, qu'il place la zone à *Harp. Murchisonæ* en face des couches où nous trouvons déjà et nettement *Horpoceras concavum*. Il nous a donc semblé intéressant de faire connaître nos résultats, qui sont appuyés, pensons-nous, sur des faits bien plus précis que ceux sur lesquels — d'après le texte même — s'est appuyé l'auteur allemand.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la variation du rayonnement nocturne pendant les nuits sereines.* Note de M. A. **Boutaric**, présentée par M. J. Violle.

1. Contrairement à ce que semblaient indiquer quelques observations isolées de Lo Surdo à Naples et d'Exner sur le Sonnblick, j'ai constaté, à Montpellier, en 1913-1914, que l'intensité r du rayonnement nocturne, pendant les nuits sereines, passe généralement par un maximum peu après le coucher du Soleil et décroît ensuite lentement et régulièrement jusqu'au matin [1]. Les valeurs que j'ai obtenues, du 11 août au 24 août 1919, à l'Observatoire du Pic du Midi, suivent la même variation générale ainsi que le montrent les données rassemblées dans le Tableau I, relatives à des nuits pour lesquelles la nébulosité était égale à 0.

---

[1] A. Boutaric, *Thèse*, Paris, 1918, p. 135 et 189.

TABLEAU I.

16-17 août.		17-18 août.		22-23 août.		23-24 août.	
h.	r.	h.	r.	h.	r.	h.	r.
18.25 (^{h} ^{m})	0,114	18.30 (^{h} ^{m})	0,132	18.45 (^{h} ^{m})	0,135	18.25 (^{h} ^{m})	0,141
18.31	0,124	18.55	0,150	19.50	0,154	18.40	0,150
19.12	0,150	19.40	0,168	20.55	0,139	19.45	0,166
20.15	0,174	10.30	0,170	0.15	0,142	21	0,154
21.0	0,170	21	0,168	3	0,135	0.45	0,146
0.15	0,170	0.15	0,174	5.3	0,128	3.15	0,142
3.20	0,168	3.15	0,160	5.22	0.128	4.25	0,139
4.35	0,166	4.40	0,156	5.35	0,111	5	0,142
4.55	0,154	5.5	0,142			5.30	0,137
5.3	0,154	5.35	0,142				
5.10	0,150	5.55	0,131				
5.20	0,135						
6.20	0,128						
6.30	0,123						
C.S. 19.0		18.59		18.52		18.51	
L.S. 5.6		5.7		5.14		5.15	

Nota. — C. S. = coucher du Soleil; L. S. = lever du Soleil.

2. L'allure de cette variation me paraît assez délicate à interpréter, en l'état actuel de nos connaissances sur la physique de l'atmosphère.

a. On pourrait songer à l'attribuer aux variations de la température et de la pression de la vapeur d'eau qui se produisent au cours d'une nuit sereine. Le Tableau II donne les moyennes des températures et des pressions de la vapeur d'eau observées au Pic du Midi ([1]) pendant dix nuits claires de juillet et août 1919 (nébulosité moyenne comprise entre 0 et 1) : la température baisse régulièrement dans le cours de la nuit, ce qui tend bien à diminuer le rayonnement nocturne, mais la pression de la vapeur d'eau baisse également, ce qui tend à l'augmenter. Les valeurs du rayonnement r calculées par la formule que j'ai proposée ([2]), $r = \pi\sigma\theta_0^4 F(f_0)$, indiqueraient, contrairement aux observations, une augmentation lente du rayonnement.

([1]) Observations communiquées par M. J. Rey.

([2]) A. BOUTARIC, *loc. cit.*, p. 135 et suiv.

Tableau II.

h.	t_0.	f_0.	r_{calc}.
h	°C.		
18	8,3	4,2	0,150
21	6,5	2,8	0,162
0	4,8	2,3	0,166
3	4,4	2,1	0,168
6	5,6	2,2	0,169

b. Sans doute doit intervenir un phénomène, signalé par Marc-Auguste Pictet (1778), par Six (1 84), par Marcet (1837) et minutieusement étudié par Ch. Martins ([1]) : l'accroissement nocturne de la température avec la hauteur, dans les couches inférieures de l'atmosphère, accroissement qui prend naissance au coucher du Soleil et s'établit lentement et progressivement. Cet accroissement nocturne de la température avec la hauteur au-dessus du sol augmente le rayonnement de l'atmosphère et, par suite, diminue le rayonnement effectif des corps exposés à l'air libre. L'importance de plus en plus grande que prend cet accroissement, dans le cours de la nuit, jointe à la diminution progressive de la température au niveau du sol, peut rendre compte de la diminution lente du rayonnement nocturne que révèlent mes observations. Je signale, en passant, l'intérêt qu'il y aurait à étudier l'accroissement nocturne de la température au-dessus du sol dans grand nombre de stations.

Ce phénomène montre que les valeurs du rayonnement nocturne, obtenues à des instants quelconques dans le cours de différentes nuits, ne sont pas absolument comparables. L'expression du rayonnement par une formule ne tenant compte que de la température et de la pression de la vapeur d'eau au voisinage du sol ne peut être rigoureusement exacte. En fait, les observations que j'ai utilisées pour vérifier la théorie que j'ai donnée du rayonnement nocturne ont été généralement faites peu après le coucher du Soleil, c'est-à-dire dans des conditions comparables. Mais, même dans le cas le plus général, la formule que j'ai indiquée conduit à des valeurs approchées. Ainsi, elle permet d'interpréter les nombreuses observations que j'ai faites à Montpellier et au Pic du Midi, celles d'Angström ([2]) à Bassour (Algérie) et celles de Kimball ([3]) à Washington.

([1]) Ch. Martins, *Mémoires de l'Académie des Sciences et des Lettres de Montpellier* (Section des Sciences), t. 5, 1861-1862, p. 47 et 133.

([2]) Anders Angström, *Smithsonian Miscellaneous Collections,* t. 45, n° 3, 1915.

([3]) H. Kimball, *Monthly Weather Review,* t. 66, 1918, p. 57.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *De l'action contraire des chlorures et des sulfates solubles sur les matières amylacées.* Note de M. **H. Courtonne**, présentée par M. Lindet.

Béchamp, le premier, nota que le chlorure de zinc transforme l'amidon en *empois*, à froid, et, à l'ébullition, en *amidon soluble*.

Tous les chlorures possèdent, à des degrés différents, la propriété d'abaisser la température à laquelle se forme la masse gélatineuse (*amylopectine*), vulgairement appelée « empois ». Mais l'abaissement est fonction de la solubilité du sel et de la concentration de la solution ; de sorte que le phénomène se produit à froid seulement avec les chlorures très solubles tels que le chlorure de zinc, et employés en solution saturée ou voisine de la saturation.

Ces mêmes chlorures transforment également l'amidon en « amidon soluble » par chauffage à 115° environ.

Si cette conclusion, plus générale, a échappé à Béchamp, ce n'est point certainement qu'il ait borné au chlorure de zinc ses essais à froid ; c'est bien plutôt qu'il n'a pas opéré dans le laboratoire d'un pays chaud où le thermomètre atteint pendant plusieurs mois 25° à 30° C. [1], température plus favorable à la première réaction que celle à laquelle Béchamp opérait. J'estime en conséquence que les expériences dont j'expose les résultats constituent un simple corollaire de ceux de Béchamp.

Laissant de côté les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium, dont l'action est faible et lente à chaud, et nulle à froid, je passerai rapidement sur les résultats donnés par les chlorures calcique et barytique, pour insister sur l'action remarquable du chlorure magnésien.

Solution de chlorure de calcium. — Quand on mélange une solution de chlorure de calcium saturée (100 de $CaCl^2$ sec, 150 d'eau) avec des poids croissants de fécule (20 à 70), on obtient à froid une masse d'empois, transparent quand il y a peu de fécule, opaque et plastique quand il y en a davantage. Cette masse se transforme par un chauffage de 7 heures, à 115°-120°, en amidon soluble. Dès que la solution est étendue d'eau, la liquéfaction, sous l'influence de ce chauffage, se ralentit, jusqu'à devenir nulle quand la solution saturée primitive est additionnée de son volume d'eau.

---

(1) Expériences faites à Badolona (Espagne).

Solution de chlorure de baryum. — Quoique beaucoup moins soluble que le précédent, ce sel donne rapidement, à froid, un empois très transparent, qui se liquéfie en 1 heure, à 115°-120°, formant un sirop entièrement soluble dans l'eau, mais rétrogradant en une masse opaque au bout de quelques heures. La prolongation du chauffage retarde la rétrogradation.

Solution de chlorure de magnésium. — Le délayage de quelques instants à 25° C. de quantités croissantes de fécule avec un même volume de solution saturée de chlorure de magnésium (100 de sel cristallisé, $MgCl^2 + 6H^2O$, 60 d'eau, de 5 à 50 de fécule), donne dans tous les cas un empois dont la consistance augmente avec la proportion de matière amylacée. Si l'on opère à 35°, la prise en masse a lieu avant que le délayage soit total. La consistance n'est pas modifiée par une température de 50°, maintenue quelques heures.

La fécule donne toujours un empois plus transparent et brillant que les divers amidons.

Formés en quelques minutes, à froid, les empois portés à 115°-120° se liquéfient en moins d'une demi-heure.

Conservés pendant un mois, les sirops incolores sont encore entièrement miscibles à l'eau, donnant une liqueur aussi limpide que le premier jour.

Comme dans le cas du chlorure de calcium, l'addition d'eau rend plus lente la transformation en empois et fournit des produits de moins en moins transparents, au fur et à mesure que la quantité d'eau ajoutée à la solution saturée augmente (25 d'amidon de riz, 100 de solution saturée, de 5 à 25 d'eau).

Les amidons de riz, de blé et de maïs réagissent comme la fécule en présence de la solution de chlorure de magnésium saturée, mais la liquéfaction de l'empois est complète au bout de 1 heure ou 2 heures seulement.

En résumé, le chlorure de magnésium, à saturation, transforme d'autant plus rapidement et complètement, à froid, la matière amylacée en empois, que la solution est plus concentrée et en quantité plus grande par rapport à la fécule ou à l'amidon. L'empois chauffé à 115°-120° (température de dissociation du sel) fournit de l'amidon soluble stable.

L'empois solide, obtenu avec une forte proportion de fécule ou d'amidon, peut être conservé longtemps sans changement : le sel a perdu son hygroscopicité, et l'amidon, qu'il enrobe, son altérabilité à l'air humide.

Tandis que les chlorures solubles favorisent plus ou moins la formation de l'empois, il est une catégorie de sels qui offrent une particularité opposée :

celle de la retarder ou même de l'entraver radicalement. Ce sont les sulfates solubles.

Dans cet ordre d'idées, c'est encore le sel magnésien qui possède au plus haut point cette propriété curieuse, qui est, je pense, signalée pour la première fois.

Si, par exemple, on chauffe, en vases clos, à 115°, pendant 1 heure ou plus, un mélange de 65 parties de sulfate de magnésium hydraté ($MgSO^4 + 7H^2O$), avec 40 parties d'eau et 30 parties de fécule, les globules de matière amylacée ne subissent pas trace de gonflement, ainsi qu'il est aisé d'en avoir la preuve par l'observation microscopique. Il n'y a formation d'empois que sur les parois du vase, au-dessus du niveau du liquide, là où quelques particules d'amidon, restées adhérentes au verre, par suite de l'agitation du mélange, se trouvent soumises à l'action de la vapeur condensée.

Séparée de la solution saline, puis délayée dans l'eau distillée, la fécule donne par le chauffage l'empois ordinaire.

Les résultats sont identiques avec les amidons de riz, de blé et de maïs.

Cette propriété spéciale des sulfates pourra être utilisée dans l'analyse chimique et aussi dans certaines fabrications [1].

PHYSIOLOGIE. — *Le mécanisme de la réaction de Bordet-Wassermann.* Note [2] de M. W. KOPACZEWSKI, présentée par M. d'Arsonval.

Dans la Note précédente [3], nous avons établi que la réaction positive de Bordet-Wassermann coïncide, dans le sérum spécifique, avec l'augmentation de la tension superficielle. Cette augmentation est particulièrement nette avec le liquide céphalo-rachidien et atteint 3 dynes par centimètre. Depuis nous avons constaté avec Mme Requin que la marche de la réaction au point de vue physique corrobore ce pouvoir floculant du sérum des syphilitiques.

Ces faits sont en parfait accord avec les résultats des travaux de Vernes [4]

---

[1] Le sulfate de sodium et le sulfate de magnésium anhydres, mélangés à un empois ou à une solution d'amidon soluble, précipitent l'amidon (Note de M. Lindet).

[2] Séance du 22 novembre 1920.

[3] W. KOPACZEWSKI, *C. R. Soc. Biol.*, t. 82, 1919, p. 1269.

[4] A. VERNES, *Presse médicale*, 19 juin 1919.

et J.-H. Black [1]; Schmidt et Siebers [2] pensaient également que la réaction positive correspond à une labilisation des globulines; Elfer [3] a signalé auparavant l'augmentation de la tension superficielle du sérum spécifique, sans y attacher une grande importance, en raison du petit nombre des mesures effectuées. Il nous semble que le pouvoir floculant qu'on observe dans le sérum ou le liquide céphalo-rachidien des syphilitiques constitue un fait bien établi.

Nous avons voulu examiner si d'autres changements physiques n'avaient pas lieu dans le liquide céphalo-rachidien ou dans le sérum des syphilitiques, et nous avons appliqué notre méthode [4] de transport électrique des globulines *in vitro*, en y apportant une modification, qui nous a été suggérée par M. Lapicque.

On place dans un tube en U, renversé et obstrué par deux petits sacs en collodion, le sérum à étudier, on plonge les sacs dans deux vases communiquants, remplis, non comme précédemment avec de l'eau distillée, mais avec une solution à 8 pour 1000 de NaCl; et l'on établit une différence de potentiel de 0,1 volt par centimètre.

Au bout de 48 heures on remplace la solution saline par l'eau distillée courante : au bout d'une heure environ les globulines se précipitent là, où le transport électrique les a déplacés; cette précipitation est complète au bout de 6 heures. Inutile alors de prolonger le transport dans les mêmes conditions : seule l'augmentation de la différence de potentiel amène une précipitation des portions nouvelles des colloïdes du sérum.

Dans ces conditions d'expérimentation nous avons constaté que les colloïdes les plus labiles du sérum, les globulines qui, normalement, sont électronégatifs et dont une petite portion seulement possède la charge positive, ont leur charge intervertie : ils deviennent électropositifs.

Le phénomène est net. Il s'observe également avec le liquide céphalo-rachidien — une branche de l'appareil devient trouble tandis que l'autre reste absolument transparente.

Nous pouvons donc ajouter aux modifications qui s'accomplissent dans les humeurs syphilitiques une nouvelle : interversion de la charge électrique d'une portion des colloïdes les plus labiles.

---

(1) J.-H. Block, L. Rosenberg et R.-B. Mac Bride, *Jour. of Amer. Med. Ass.*, 1917, n° 22.

(2) Schmidt et Siebers, *Zeit. f. Immunitf*, vol. 19, 1914, p. 211.

(3) A. Elfer, *Folia serologica*, t. 3, 1909, p. 461.

(4) W. Kopaczewski, *C. R. Soc. Biol.*, t. 81, 1919, p. 590.

Cette modification nous a suggéré l'idée de voir quel est le rôle joué par ces colloïdes dans la réaction Bordet-Wassermann.

Après avoir dialysé le sérum humain spécifique pendant trois jours dans notre dialyseur analytique (1), en ramenant ainsi sa conductivité de $111,0 \times 10^{-4}$ à $1,19 \times 10^{4}$, nous l'avons débarrassé, par la centrifugation, de son précipité. Le précipité est redissous dans la quantité de la solution NaCl à 8 pour 1000, égale au volume primitif du sérum; le sérum est isotonisé. Avec ces deux liquides on vérifie la réaction de Bordet-Wassermann. Elle devient négative pour le sérum débarrassé de son précipité des colloïdes (le témoin conservé reste positif); elle reste positive pour les globulines redissoutes.

Exactement, le même phénomène s'observe avec le liquide céphalo-rachidien. Il est donc évident que la réaction de Bordet-Wassermann se passe entre les colloïdes labiles du sérum et les suspensions qu'on y ajoute; la modification de la charge la détermine, l'augmentation de la tension superficielle du sérum aide cette floculation.

A la lumière de ces faits, on peut facilement expliquer toutes les surprises de la réaction de Bordet-Wassermann, étant donnée la grande probabilité que d'autres phénomènes morbides peuvent s'accompagner d'une modification de la charge électrique ou de la tension superficielle. Et, parmi d'autres, les cas d'ictère concomitant doivent, en diminuant la tension superficielle par les sels et les pigments biliaires, singulièrement contre-balancer cette réaction de floculation.

D'autre part, ces faits donnent une interprétation des réactions de Lang, de Vernes et ouvrent la voie à des simplifications de la réaction de Bordet : il s'agit en somme de mettre en contact avec le sérum devenu floculant une suspension fine, labile et colorée, pour la précipiter et *ipso facto* décolorer le liquide surnageant.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Sur le choc provoqué par l'introduction de substances insolubles dans la circulation.* Note de MM. **Auguste Lumière** et **Henri Couturier**, présentée par M. Roux.

Un certain nombre d'expérimentateurs ont pu provoquer des phénomènes rappelant les accidents du choc anaphylactique en introduisant dans la circulation d'animaux tels que le chien ou le cobaye des substances

(1) W. Kopaczewski, *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 1853.

thromboplastiques : gélose, céphaline, coagulène, nucléine, amidon ou même de la poudre de lycopode [1].

Nous avons cherché à faire la part, dans les troubles anaphylactoïdes constatés à la suite de ces traitements, des effets dus aux modifications de la tonicité et de la tension superficielle du sang et de ceux qui peuvent résulter de la seule présence dans le torrent circulatoire de particules insolubles.

A cet effet, nous avons préparé un sérum artificiel isotonique et isovisqueux dans lequel nous avons introduit un corps inerte ne pouvant intervenir que par son insolubilité et par conséquent d'une façon purement mécanique.

Nous avons choisi dans ce but le sulfate de baryte à un état de grande division obtenu par précipitation de solutions diluées de SO^4Na^2 et de $BaCl^2$ et élimination du chlorure de sodium formé pour avoir en fin de compte des particules possédant des dimensions moyennes de 2^{μ} à 4^{μ} environ.

Ce précipité a été introduit dans un sérum artificiel isotonique et isovisqueux de manière que chaque centimètre cube renferme $0^g,0265$ de SO^4Ba.

Cette préparation, injectée dans la carotide d'un chien à la dose de 10^{cm^3}, provoque les phénomènes du choc anaphylactique : prurit, paraplégie du train postérieur, polypnée, anxiété, dilatation pupillaire, chute de pression et de température, vomissements, congestion intestinale, hémorragie et mort.

Chez le cobaye, 1^{cm^3} de cette substance inerte introduite dans le cœur gauche conduit aux mêmes accidents que l'injection déchaînante d'antigène chez les animaux anaphylactisés.

Les effets du traitement s'atténuent exactement de la même manière, qu'il s'agisse du choc anaphylactique vrai ou du choc barytique quand on dilue l'injection déchaînante ou lorsqu'elle est introduite très lentement dans la circulation.

---

(1) Paul Hanslik, Howard Karsner et Joseph Fettermann, *Phénomènes anaphylactoïdes produits par des agents thromboplastiques* (*Journal of Pharmacol. and Exp. Ther.*, t. 14, novembre 1919, p. 229). — P. Hanslik et H. Karsner, *Effects of various colloïds and other agents which produce anaphylactoïd phenomena on bronchi of perfused lungs* (*Ibid.*, février 1920, p. 449-461); *A comparison of the prophylactic effects of atropine in anaphylactic shock and anaphylactoïd phenomena from various colloïds and arsphenamine* (*Ibid.*, janvier 1920, p. 425-447); *Hemagglutination in vitro, by agents which produce anaphylactoid symptoms* (*Ibid.*, février 1920, p. 479).

Lorsqu'un animal a reçu de faibles doses subintrantes de la suspension de sulfate de baryte, il peut ensuite recevoir sans dommage appréciables pendant les 24 heures qui suivent la dose de 1^{cm^3} qui tue rapidement les témoins en provoquant ainsi une vaccination analogue à celle observée déjà par Bordet avec les injections de sérum gélosé.

A dose égale, la crise anaphylactique est d'autant plus grave que l'injection a été poussée dans la carotide, dans le cœur gauche ou dans le cœur droit, et il en est de même avec les produits pulvérulents en suspension.

Quand on a préalablement lié les carotides, l'injection intracardiaque ne détermine plus aucun trouble immédiat ou que des troubles sans importance et sans durée, et cela aussi bien dans le cas du choc anaphylactique que du choc barytique.

Après avoir pratiqué une saignée de 10^{cm^3} chez le cobaye, on ne peut pas plus provoquer le choc barytique que le choc anaphylactique.

Lorsqu'un animal a résisté aux désordres aigus déterminés par l'émulsion barytique, il peut présenter secondairement des accidents qui sont exactement superposables à ceux de l'anaphylaxie chronique.

L'examen histopathologique de plus de 400 coupes provenant d'animaux morts de choc aigu ou d'accidents tardifs montre que les lésions sont identiquement les mêmes dans l'anaphylaxie vraie que dans le cas de troubles dus à des substances inertes. A la suite de la crise suraiguë mortelle, on observe la même congestion du cerveau et du poumon. Quand les accidents n'ont été que passagers ou ne se sont même pas manifestés, on constate après 24 heures dans les deux cas une congestion intense accompagnée d'hémorragies capillaires dans le cerveau, le poumon, le foie et le rein. Les lésions les plus accentuées sont donc tardives.

Le premier phénomène déterminant le choc semble correspondre à une vasodilatation brusque, puis peu à peu le précipité circulant dans le sang va se fixer dans les capillaires pour y déterminer de petites hémorragies.

Sans rien préjuger des réactions qui créent l'état de sensibilisation des animaux anaphylactisés, réactions qui paraissent bien être d'un ordre chimique, les concordances que nous avons observées dans les deux modes de déchaînement des crises nous semblent fort troublantes et tendraient à faire supposer que les accidents et les lésions de l'anaphylaxie relèvent en dernière analyse de causes physiques plutôt que de phénomènes chimico-toxiques.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Dosage des produits de dégradation des matières protéiques dans le sérum sanguin.* Note [1] de MM. **A. Bach** et **B. Sbarsky**, présentée par M. Ch. Richet.

Dans des travaux antérieurs, l'un de nous [2] a montré que la réduction des nitrates et des matières colorantes par les tissus animaux, est déterminée par l'action combinée d'un ferment et d'un coferment et que celui-ci peut être remplacé par des aldéhydes. Il a également établi que le coferment est constitué par des produits de dégradation des matières protéiques, produits de dégradation qui fournissent des aldéhydes par décomposition et oxydation des acides aminés. Le lait frais contient le ferment sans son coferment, ce qui a permis de l'utiliser pour la recherche des produits de dégradation des protéines. En présence de ceux-ci, le lait frais qui, à lui seul, n'exerce aucune action réductrice, réduit les nitrates en nitrites, qui peuvent être dosés par les méthodes usuelles.

C'est ainsi qu'il a été constaté que l'urine contient toujours des produits de dégradation des protéines, tandis que le sérum de cheval normal n'en renferme point.

En poursuivant ces travaux, nous avons cherché à déterminer si les perturbations physiologiques qu'un animal subit lors de l'immunisation peuvent avoir pour contre-coup l'apparition de produits de dégradation des protéines dans le sérum.

Nous avons pris en observation 7 chevaux en voie d'immunisation dont 3 contre la diphtérie, 2 contre la dysenterie et 2 contre la scarlatine. Dans le sérum convenablement recueilli, les produits de dégradation des protéines ont été dosés comme suit :

Dans un tube à essai, on introduit 1^{cm^3} de sérum, $0^g,2$ de nitrate de soude pur et 2^{cm^3} de lait frais, on place le tube à l'étuve à la température de 60° pendant 30 minutes, on précipite ensuite par 3^{cm^3} d'une solution à 5 pour 100 de sous-acétate de plomb pur, on filtre et, dans 3^{cm^3} de filtrat clair et limpide, on dose le nitrite formé d'après la méthode Hosvay-Lunge à l'aide d'un mélange d'acide sulfanilique et d'α-naphtylamine en solution acétique. Essais de contrôle : 1° même essai avec du lait frais préalablement chauffé à l'ébullition ; 2° même essai avec du lait frais, mais 1^{cm^3} d'eau à la place de

---

(1) Séance du 15 novembre 1920.

(2) A. Bach, *Arch. d. Sc. phys. et natur. Genève*, t. 32, mai 1911 ; t. 37, mai 1914. — *Bioch. Zeitschr.*, t. 31, p. 441 ; t. 33, p. 282 ; t. 38, p. 554 ; t. 52, p. 412 ; t. 58, p. 205 (1911-1914). — *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 353 ; t. 164, 1917, p. 248.

sérum. Si le lait employé est bien frais et provient d'une vache saine, les essais de contrôle n'accusent point de nitrite. Dans le cas contraire, les nombres obtenus dans ceux-ci sont défalqués du résultat de l'essai principal.

Voici les résultats obtenus :

Nitrite formé par 1$^{cm^3}$ *de sérum.* (Millièmes de milligramme de N^2O^3.)

	Diphtérie			Dysenterie		Scarlatine	
Date.	n° 1.	n° 2.	n° 3.	n° 4.	n° 5.	n° 6.	n° 7.
9 avril (1)...	»	»	»	0	0	0,016	0
10 »	0,080	0,048	0,008	0,196	0,086	0,105	0,076
11 » (2)...	0,076	0,048	0,008	0,032	0,068	0,061	0,078
12 »	0,117	0,072	0,052	»	»	0,022	0,080
13 »	0,112	0,070	0,040	0	»	0,004	0,004
16 » (3)...	0	0	»	»	»	»	»
22 »	0	0	0,009	»	»	0	0,003
27 »	0	0	0,002	»	»	»	0

Remarques. — (1) Injection de toxines aux n°s 4, 5, 6 et 7. — (2) Injection de toxines aux n°s 1, 2 et 3. — (3) Les n°s 4 et 5 ont été saignés à blanc.

Il résulte de ce Tableau qu'à la suite d'injections de toxines des produits de dégradation des protéines font apparition dans le sérum des chevaux immunisés pour disparaître, suivant le cas, plus ou moins rapidement. Ces produits de dégradation provenaient-ils des protéines du corps ou des toxines injectées? L'étude quantitative de celles-ci a révélé que, dans le sérum, nous ne retrouvions qu'une partie plus ou moins réduite des produits de dégradation injectés à l'animal avec la toxine. Ainsi, par exemple, le cheval n° 4 a reçu, le 11 avril, une injection de 110^g de toxine diphtérique.

En évaluant à 25^l le volume du sang du cheval, 1$^{cm^3}$ de sérum devrait contenir 0^g,0044 de toxine primitive. Étendue d'eau dans la même proportion, la toxine a fourni, avec 2$^{cm^3}$ de lait frais et 0^g,2 de nitrate de soude, 0^{mg},000240 N^2O^3 par centimètre cube. Le lendemain de l'injection, nous avons retrouvé, dans le sérum de ce cheval, une quantité de produits de dégradation correspondant à 0^{mg},000196 N^2O^3 par centimètre cube. Le surlendemain, cette quantité est tombée à 0^{mg},000032 N^2O^3.

D'autre part, comme la toxine avait été préparée sur solution à 1 pour 100 de peptone, les nombres cités nous permettent de nous rendre compte du degré de sensibilité de la méthode. 0^g,0044 de peptone (plus ou moins modifiée par les bactéries) correspondent à 0^{mg},000240 N^2O^3. Or nous

pouvons doser, comme le montre le Tableau ci-dessus, des quantités de nitrite et, par conséquent, des produits de dégradation, 100 fois plus petites.

En résumé, nous avons acquis la certitude que le ferment réducteur du lait peut être utilisé pour la recherche et le dosage de quantités minimes de produits de dégradation des protéines. A l'aide de notre méthode, nous nous proposons d'instituer des recherches en vue d'élucider la question de l'existence de ferments de défense *spécifiques* tels que les conçoit M. Abderhalden.

HYGIÈNE. — *Sur l'assainissement de l'air souillé par certains gaz toxiques.* Note de MM. **Desgrez, Guillemard** et **Savès**, présentée par M. Moureu.

Nos recherches sur la neutralisation des gaz de combat nous ont conduits à des résultats qui intéressent l'hygiène industrielle. Si une fuite se produit dans une usine, ou si un appareil se brise, il importe d'assainir, sans délai, l'atmosphère des ateliers. La méthode la plus pratique consiste à pulvériser des solutions capables de neutraliser les gaz toxiques, en donnant au liquide le maximum de surface de contact avec le gaz et en assurant à cette surface le plus grand pouvoir de neutralisation. La première condition est réalisée en pulvérisant le liquide aussi finement que possible, la seconde en augmentant la concentration de la solution neutralisante. Toutefois, en pratique, la finesse de pulvérisation ne peut être poussée à l'extrême qu'avec le concours de pressions considérables et d'embouts pulvérisateurs d'ouvertures très fines, c'est-à-dire faciles à obturer. D'autre part, si les solutions approchent de la saturation, elles ont une tendance à cristalliser par l'abaissement de la température ou l'évaporation. Nous avons donc dû faire une étude systématique de ces deux éléments du problème : finesse de pulvérisation et composition des solutions.

Nos expériences ont été effectuées dans une chambre étanche, de 20^{m^3}, dont l'une des parois était vitrée et percée des ouvertures nécessaires pour l'introduction et les prises de gaz, ainsi que pour le passage de la lance de l'appareil pulvérisateur. Le brassage de la masse gazeuse était assuré par un ventilateur à ailettes disposé horizontalement, à 25^{cm} du sol, le moteur étant placé à l'extérieur et relié par un flexible. Le chlore, sur lequel ont porté nos premières expériences, était mesuré avec une jauge à eau et titré dans des volumes d'air égaux, prélevés près du sol et près du plafond. La qualité du brassage était telle que les teneurs de l'air, en gaz toxique, à ces deux

endroits, ne différaient que de 2 à 3 pour 100. Nous avons employé le pulvérisateur Vermorel (Éclair n° 1) et effectué l'étude relative à la finesse de la pulvérisation en adaptant, sur la lance, des embouts de différents calibres. En tenant compte, d'une part, des dosages de chlore effectués avant et après chaque pulvérisation, d'autre part, de ce fait qu'une trop grande finesse des ouvertures des embouts ralentit l'opération par de fréquentes obstructions, nous avons adopté l'embout Vermorel 4 *pas*, pour la pulvérisation des solutions légèrement troubles, et l'embout à bouton de 2^{mm}, pour obtenir une pulvérisation très fine avec les solutions limpides.

Ce premier point fixé, nos essais ont d'abord porté sur des atmosphères d'une teneur en chlore voisine de 1 pour 2000. Ils ont été effectués comparativement avec le bisulfite, le sulfite neutre et l'hyposulfite de soude, soit seuls, soit associés à des doses variables de carbonate de soude Solvay, de sel marin ou d'alcool, ces deux dernières substances ayant pour but d'abaisser le point de cristallisation des solutions jusqu'à —6°. Le Tableau de tous nos résultats conduit à adopter la formule suivante :

Hyposulfite de soude	220^{g}
Carbonate Solvay	175
ou carbonate cristallisé	475
Eau	1000

Cette solution donne, sous le moindre volume, la neutralisation la plus rapide. Elle cristallise à 6°, mais il est facile, dans une usine, de la maintenir à une température supérieure. A défaut d'hyposulfite, on emploierait la solution suivante qui ne cristallise qu'à — 6°, mais dont l'action est un peu plus lente : sulfite neutre 166^{g}, carbonate Solvay 68^{g}, chlorure de sodiem 87^{g}, eau 1000^{g}.

Dans une deuxième série d'essais, nous avons envisagé la neutralisation d'un mélange de chlore et d'oxychlorure de carbone. Les solutions précédentes se montrent inefficaces. Au contraire, une solution de sel Solvay seul, à 12 pour 100, neutralise complètement les deux gaz. Il faut admettre que le chlore donne d'abord, avec le carbonate alcalin, un hypochlorite qui neutralise l'oxychlorure, alors que si le réactif renferme de l'hyposulfite, le chlore, d'abord neutralisé par ce dernier, ne peut pas donner l'hypochlorite nécessaire. Cette explication montre aussi que le carbonate seul doit être sans action sur l'oxychlorure. C'est, en effet, ce que l'on observe. L'association de carbonate et d'hypochlorite de soude permet une neutralisation rapide. Comme on pouvait s'y attendre, la substitution de l'hypobromite à l'hypochlorite donne encore un meilleur résultat (brome 40^{cm^3},

lessive de soude 400^{cm^3}, carbonate Solvay 750^g, eau quantité suffisante pour 12^l). Cette solution est également active contre les formiates de méthyle chloré et surchloré, l'acroléine et la bromacétone.

Les réactifs précédents se montrent inefficaces contre la chloropicrine. L'étude des réactions de cette substance nous a conduits à préconiser, pour sa neutralisation, une solution à base de polysulfure de sodium; lorsqu'on agite un peu de chloropicrine avec une solution de foie de soufre sodique, on observe une réaction exothermique caractérisée par la précipitation d'une substance jaune et la disparition de l'odeur agressive de la chloropicrine. Nous adoptons la formule suivante : foie de soufre sodique 240^g, lessive des savonniers 140^{cm^3}, eau quantité suffisante pour 1^l. Ce liquide constitue une solution mère que l'on étend de 10^l d'eau au moment de l'emploi. Elle se conserve indéfiniment dans des flacons pleins et hermétiques. L'élément actif est le polysulfure. Quant à la soude, elle s'oppose à la formation d'hydrogène sulfuré au cours de la réaction. Il est remarquable que cette solution polysulfurée permet également la neutralisation du chlore, de l'oxychlorure de carbone, des chloroformiates de méthyle chloré et surchloré, de l'acroléine, de la bromacétone, du chlorure de cyanogène, enfin des iodure, bromure et chlorure de benzyle. Ces trois dernières substances avaient résisté jusque-là à toutes nos tentatives.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Méthode générale pour la recherche et le dosage de l'arsenic.* Note de M. **Kohn-Abrest**, présentée par M. d'Arsonval.

La destruction de la matière organique effectuée par simple calcination en présence de magnésie (procédé Geneuil) [1], ou de magnésie et d'un excès d'acide nitrique (procédé Monthulé) [2], donne des résultats très satisfaisants, et simplifie beaucoup la recherche toxicologique de l'arsenic.

J'ai pu éviter l'emploi de fortes quantités de magnésie que ces procédés mettent en œuvre, par calcination de la matière organique en présence d'un mélange déterminé de magnésie et de nitrate de magnésie. Dans ce mélange, la magnésie (calcinée légère ou lourde) empêche toute acidité,

---

(1) Geneuil, *Application de la magnésie calcinée légère à l'incinération des matières organiques* (*Thèse de Pharmacie*, Bordeaux, 1903).

(2) Monthulé, *Revue de Chimie analytique*, 1903.

au cours de la combustion. Le nitrate de magnésie, lui, assure l'oxydation rapide et complète de l'arsenic, en même temps qu'il fournit un support magnésien poreux intimement mélangé à la matière organique.

Ce mode de calcination peut servir non seulement à la recherche et au dosage de l'arsenic en toxicologie; mais encore, dans certaines conditions, à l'analyse quantitative des dérivés arsenicaux eux-mêmes.

1° Pour rechercher et doser l'arsenic dans une substance quelconque telle que : *viscères*, *organes*, *liquides physiologiques*, *aliments*, etc., le mode opératoire est le suivant :

100^{g} de la substance dans son état habituel sont, s'il y a lieu, broyés au hachoir, puis introduits dans une capsule en porcelaine à fond plat. On ajoute 35^{cm^3} d'une solution de nitrate de magnésie [1] (à 20^{vol} pour 100) et 1^{g} de magnésie calcinée.

Après délayage du contenu (alcalin), la capsule est placée dans une étuve métallique à bain de sable, portée à environ 250°, jusqu'à dessiccation et torréfaction, pour lesquelles il faut en moyenne 3 heures. Le résidu, d'aspect charbonneux, est broyé au mortier, remis dans la capsule et introduit ainsi dans une moufle dont la sole est portée au rouge naissant ou sombre (500°). La calcination dure 2 heures; au bout de ce temps, les cendres sont à peu près exemptes de charbon. On les délaye dans 30^{cm^3} d'une solution d'acide sulfurique à 10^{vol} pour 100, qui les dissout en général à peu près intégralement, et l'on introduit le liquide dilué lui-même à 60^{cm^3}, dans un appareil de Marsh [2].

J'ai retrouvé ainsi l'arsenic, dans les viscères n'en contenant que 0,00003 pour 100 ($\frac{1}{30}$ de milligramme pour 100^{g}); quel que soit le produit arsénical ajouté : acide arsénieux, arsénobenzols, etc. Lorsque les proportions d'arsenic existant dans les organes à examiner sont comprises entre 0,040 et 0,00002 pour 100, on retrouve par ce procédé $\frac{7}{10}$ à $\frac{8}{10}$ de l'arsenic primitif [3].

2° *Détermination de la teneur en arsenic des dérivés arsénicaux organiques.* — La prise d'essai du produit, $0^{g},15$ à $0^{g},20$, est mélangée, dans un creuset de porcelaine de 40^{cm^3}; à peu près à 2^{dg} de magnésie calcinée, on ajoute, en délayant, 6^{cm^3} de la solution de nitrate de magnésie (à 20 pour 100). Le creuset ouvert est placé à l'étuve vers + 110°, jusqu'à dessiccation, en général assurée au bout de 1 heure. On le recouvre alors d'un couvercle plat à rebords et assez large pour déborder d'environ 5^{mm} l'orifice, et on l'introduit, *ainsi fermé*, dans la moufle portée au rouge franc. Il suffit de l'y laisser quelques minutes pour que la matière organique soit brûlée, le nitrate de

---

(1) Solution aqueuse contenant par litre : 200^{g} de sel cristallisé Mg ($AzO^3, 6H^2O$), 1^{cm^3} de cette solution correspond à $0^{g},0314$ de magnésie (MgO).

(2) Ces divers détails sont en certains points ceux donnés par Armand Gautier et Claussmann (*Comptes rendus*, 1917), qui emploient la chaux au lieu de magnésie.

(3) J'ai comparé ces résultats à ceux obtenus par les autres méthodes; celle d'Ogier est la meilleure, surtout lorsqu'il s'agit de substances très chargées en chlorures.

magnésie décomposé, et pour que l'arsenic soit amené à l'état de pyroarséniate de magnésie.

Le dosage de l'arsenic dans les cendres ainsi obtenues s'effectue en réduisant d'abord l'arséniate en arsénite, par l'iodure de potassium en milieu chlorhydrique. Après élimination au moyen d'hyposulfite, de l'iode mis ainsi en liberté, on titre l'arsenic totalement amené sous forme *d'arsénite*. Pour les détails du dosage, j'ai suivi les indications de Fleury (1).

Les cendres magnésiennes sont dissoutes dans 30^{cm^3} d'une liqueur chlorhydrique à 150^{cm^3} d'acide (de densité 1170) par litre. La solution est portée au bain-marie pendant 5 minutes; on ajoute $7^g,5$ d'iodure de potassium, et on laisse encore 5 minutes à la température voisine de l'ébullition. Après refroidissement à l'aide d'un courant d'eau, on dose, à titre d'indication, par l'hyposulfite, l'iode, mis en liberté. On alcalinise ensuite avec du bicarbonate de soude, et l'on titre à son tour par l'iode le composé arsénieux. 1^{cm^3} d'iode $\frac{N}{10}$ correspond à $0^g,00375$ d'arsenic. C'est ce dernier titrage qui seul comptera.

En général, j'ai trouvé que les deux titrages donnent à peu près les mêmes résultats. Il s'ensuit que la totalité de l'arsenic se trouve bien dans les cendres sous forme *d'arséniate*. Dans un seul cas où la combustion présenterait des difficultés, il y avait une proportion assez appréciable d'arsénite (2).

Voici quelques résultats intéressants :

Produit analysé.	Arsenic pour 100. Trouvé.	Théorique.
Acide arsénieux ($0^g,05$)	75,70	75,75
Mélange d'acide arsénieux ($0^g,05$) et de farine ($0^g,20$)	15,24	15,11
Cacodylate de soude cristallisé du commerce $(CH^3)^2AsO^2Na4H^2O$ (?)	31,25	32,30 (?)
Méthylarsinate de soude disodique (arrhénal) $CH^3AsO^3Na^26H^2O$	25,75	25,70
Anilarsinate de soude (atoxyl) $C^6H^4(AzH^2)AsO^3HNa4H^2O$	24,50	24,40
Acide benzène sulfone paraminophénylarsinique (3)	21,10	21,00

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6 mai 1920.

(2) Il s'agissait de l'acide benzène sulfone paraminophénylarsinique, dont le sel sodique constitue « l'hectine ».

(3) Dont le sel sodique est « l'hectine ».

Produit analysé.	Arsenic pour 100. Trouvé.	Théorique.
« 606 » marque X	29,25	»
« 914 » marque X	18,90	»
	19,50	»
	19,75	»
	19,90	»
« 914 » marque Y	21,25	»

On sait que la teneur en arsenic de ces derniers produits s'écarte notablement de la proportion théorique, qui est de 31 pour 100 pour le dioxydiaminoarsenobenzol-méthylène-sulfoxylate de soude (914) novarsenobenzol, etc.).

Je pense que cette méthode de recherche et de dosage de l'arsenic constitue également une simplification des procédés de la Chimie toxicologique. Elle présente surtout de l'intérêt lorsqu'il s'agit d'étudier, comme nous l'avons fait avec M. Sicard, l'élimination et la fixation des dérivés organiques de l'arsenic, dont il est fait actuellement un si grand usage en médecine.

A 17 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures et demie.

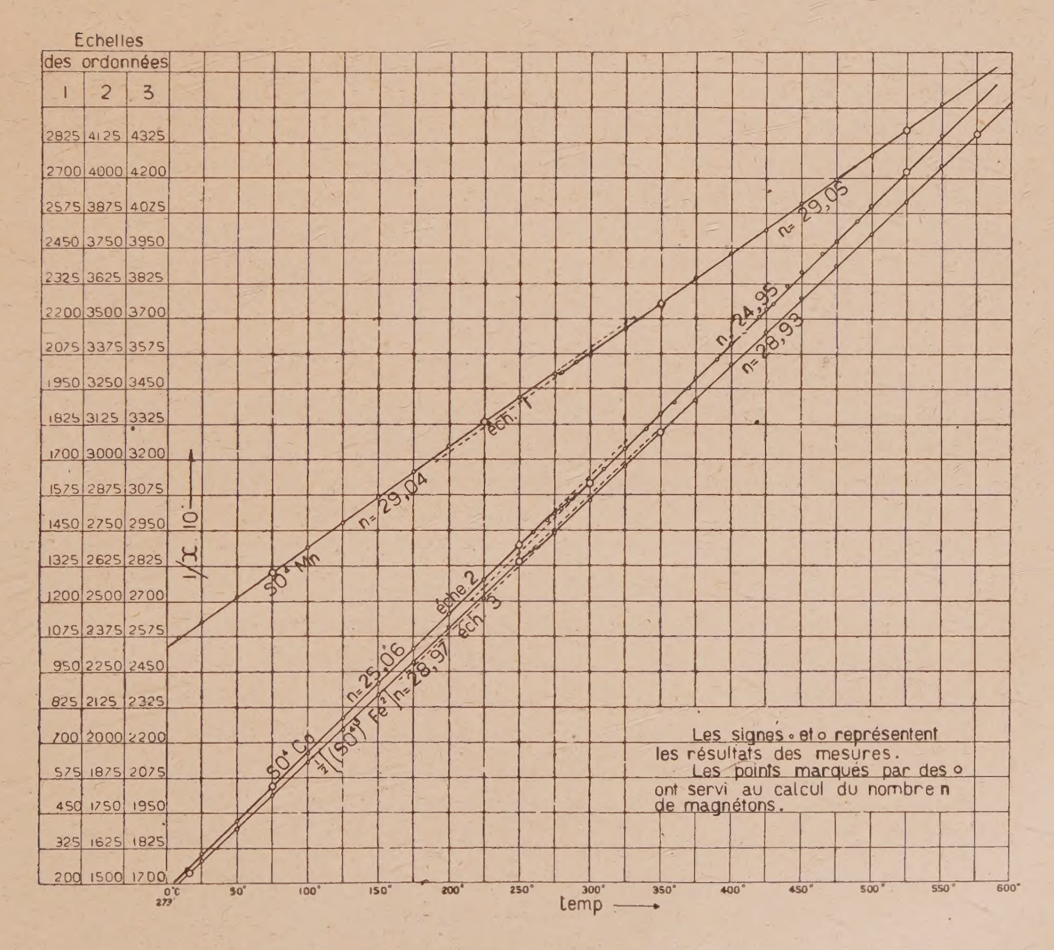
E. P.

ERRATA.

(Séance du 18 octobre 1920.)

Note de M. *Ph. Théodoridès*, Sur la variation thermique du coefficient d'aimantation des sulfates anhydres et la théorie du magnéton :

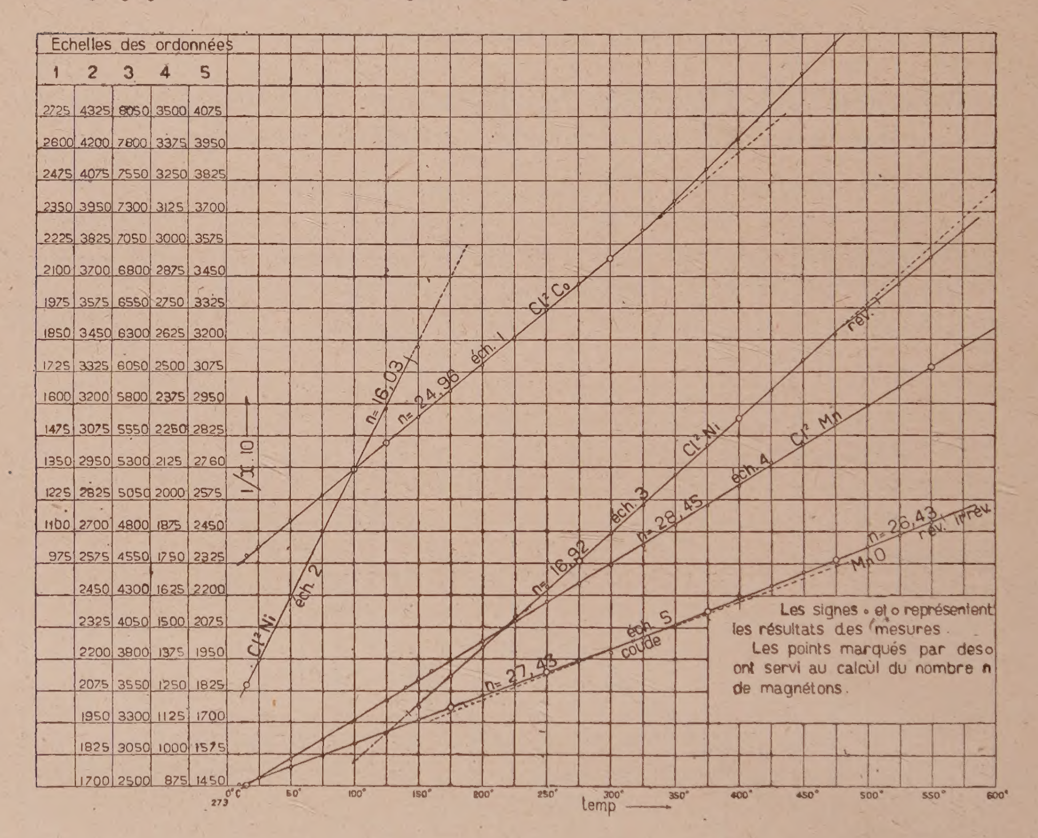
Page 716, intercaler entre le Tableau et la ligne 15 la figure suivante :



(Séance du 15 novembre 1920.)

Note de M. *Ph. Théodoridès*, Sur la variation thermique du coefficient d'aimantation de quelques chlorures et d'un oxyde anhydres à l'état solide, et la théorie du magnéton :

Page 949, intercaler entre la ligne 25 et la ligne 26 la figure suivante :



Echelles des ordonnées

1	2	3	4	5
2725	4325	8050	3500	4075
2600	4200	7800	3375	3950
2475	4075	7550	3250	3825
2350	3950	7300	3125	3700
2225	3825	7050	3000	3575
2100	3700	6800	2875	3450
1975	3575	6550	2750	3325
1850	3450	6300	2625	3200
1725	3325	6050	2500	3075
1600	3200	5800	2375	2950
1475	3075	5550	2250	2825
1350	2950	5300	2125	2760
1225	2825	5050	2000	2575
1100	2700	4800	1875	2450
975	2575	4550	1750	2325
	2450	4300	1625	2200
	2325	4050	1500	2075
	2200	3800	1375	1950
	2075	3550	1250	1825
	1950	3300	1125	1700
	1825	3050	1000	1575
	1700	2500	875	1450